Phytochemische Untersuchung der Früchte

von

Phytolacca abyssinica Hoffm.

Inaugural-Dissertation

der

mathematischen und naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Kaiser-Wilhelms-Universität Straßburg

zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Renatus Kueny

Apotheker

aus **Dieuze** (Lothringen).

ACAD.
LUGD. BAT.
BIBL.

Straßburg i. Els.

Druckerei der Straßburger Neuesten Nachrichten A.-G.

1914.

Meiner lieben Mutter und
dem Andenken meines teuren Vaters
in Dankbarkeit und Verehrung gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548002_0051

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Sommersemester 1911 bis zum Sommersemester 1913 im Laboratorium des Pharmazeutischen Instituts der Universität Straßburg ausgeführt.

Es ist mir eine liebe Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer und Chef, Herrn Professor Dr. Ed. Schaer, auf dessen Veranlassung diese Untersuchung ausgeführt wurde, meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen für die wohlwollende Teilnahme und für die gütige Unterstützung, die er meiner Arbeit stets in so reichem Maße erwiesen hat.

Gleichzeitig erlaube ich mir, Herrn Professor Dr. Rosenthaler meinen verbindlichsten Dank für die wertvollen Ratschläge abzustatten, die er in liebenswürdiger Weise mir hat zuteil werden lassen.

Inhaltsangabe.

Einleitung 1
Chemische Untersuchung 15
I. Extraktionen mit Petroläther 16
Phytosterinähnlicher ungesättigter Alkohol 17
Das Fett 21
Harzartige Substanz 24
Kohlenwasserstoff 26
Phytosterinähnlicher ungesättigter Alkohol 26
Fester Anteil des Fettes 27
Öl 28
II. Extraktionen mit Äther 29
Flüchtige Säure und ihr Calciumsalz 30
Kristallinische, flüchtige Säure 32
Phytosterinähnlicher ungesättigter Alkohol 32
III. Extraktionen mit Chloroform 33
IV. Extraktionen mit Alkohol 34
Auszüge mit 90%igem Alkohol 34
Eisengrünende Gerbsäure 35
Reinigung des Saponins 36
Die flüchtigen Säuren 38
Auftreten von Ammoniak 38
Eigenschaften des Saponins 41
Reaktionen des Saponins 43
Derivate des Saponins 45
Quantitative Saponinbestimmung 46
Spaltung des Saponins 47
Die Zucker 47
Das Prosapogenin 50
Physiologische Wirkung des Saponins und des Prosapogenins 53
Auszüge mit 70%igem Alkohol 57
Auftreten von Ammoniak 59

Auszüge mit 60%igem Alkohol 60
Der Schleim 61
V. Extraktionen mit destilliertem Wasser . . . 64
Der Schleim 64
VI. Extraktionen mit salzsaurem Wasser 65
VII. Aschenbestandteile 66
Zusammenfassung der Resultate 67
Beschreibung der Abbildung 68
Abbildung 69
Literaturnachweis 71

Einleitung.

Unter den Mitteln, die der biologischen Forschung zur Erreichung ihres idealen Zieles, die Lebensvorgänge zu verstehen und alle ihre wechselseitigen Beziehungen aufzudecken, zur Verfügung stehen, nimmt die Pflanzenchemie einen nicht zu unterschätzenden Platz ein. Die Geschichte dieses Teiles der Chemie gibt uns ein prägnantes Beispiel dafür, daß der menschliche Geist nur durch den Umweg des Irrtums zur Wahrheit gelangt. Obgleich schon früh berühmte Gelehrte sich mit phytochemischen Problemen beschäftigt und die im Jahre 1666 gegründete Académie des Sciences in Paris einige Jahre nach ihrer Gründung eine systematische chemische Untersuchung der Pflanzen veranlaßt hatte, ist es doch erst dem berühmten Entdecker des Sauerstoffs C. W. Scheele (1742—1786) gelungen, diese Wissenschaft in die richtige Bahn zu lenken, weshalb er auch mit Recht als der Begründer der modernen Pflanzenchemie angesehen wird.

Dieser scharfsinnige schwedische Apotheker entdeckte unter anderem die Weinsteinsäure, Gallussäure, isolierte Oxalsäure, Benzoesäure, Citronensäure, Äpfelsäure; er hat sogar schon eine Trennung der beiden letztgenannten Säuren ausgeführt.[1]) Durch seine chemisch reinen Körper mit genau definierten Eigenschaften zeigte er als erster, daß man die Pflanzenbestandteile systematisch in Form chemischer Individuen darstellen könne und müsse.

Dieses Prinzip von Scheele fand zunächst recht wenig Beachtung, und zwar wohl deshalb, weil seine Durchführung ziemlich viele und erhebliche Schwierigkeiten bot.

Für die weitere Entwicklung der Pflanzenchemie war die Entdeckung des ersten Alkaloides, des Morphins, durch den Apotheker Adam Sertürner in Einbeck im Jahre 1811 von der größten Bedeutung. Er erkannte diesen kristallinischen Körper als eine salzbildende, organische Base, während bisher nur Substanzen vom Charakter der Säuren aus Pflanzen isoliert worden waren. Dafür erhielt Sertürner im Jahre 1831 von der Pariser Académie den Prix Montyon und zwar mit der Begründung „Pour avoir reconnu la nature alcaline de la morphine et avoir ainsi ouvert une voie qui a produit de grandes découvertes médicales". In der Tat zog diese Entdeckung zahlreiche andere nach sich. So z. B. fanden Pelletier und Caventou 1818 das Strychnin in den Ignatiusbohnen und in den Strychnossamen, 1820 entdeckten sie in der Chinarinde das Chinin. Im selben Jahre fand Runge das Koffein im Kaffee. Im Jahre 1828 erhielten Posselt und Reimann das erste flüssige Alkaloid, das Nicotin, 1860 wurde von Niemann das Cocain entdeckt. Der erste Bitterstoff, das Pikrotoxin, war 1812 von Pierre Boullay in reiner Form isoliert worden. Bonastre isolierte aromatische Alkohole und Ester im Jahre 1827. Chevreul gelang es 1823, die Konstitution der Pflanzenfette als Fettsäureester des Glycerins darzutun. Als sehr ergiebig erwiesen sich auch im Laufe des neunzehnten Jahrhunderts die Gebiete der ätherischen Öle, Balsame und Harze. Das 1830 von Robiquet und Boudron entdeckte Amygdalin wurde durch Liebig und Wöhler im Jahre 1837 als das erste Glycosid erkannt.[2])

Zu dieser besonders verbreiteten Klasse von Körpern rechnet man auch die Gruppe der Saponine.

In der Literatur findet man den Ausdruck Saponin (= seifenartiger Stoff) zum ersten Male in dem 1819 erschienenen dritten Bande der ersten Auflage des Gmelinschen Handbuches der theoretischen Chemie, weshalb Gmelin als der Urheber des Wortes gilt. Als Entdecker der Saponine, d. h. als derjenige, der zuerst ein reines Saponin in Händen gehabt, muß Bussy angesehen werden[3])

und Overbeck als derjenige, der die Glycosidnatur der Saponine erkannt hat.[4])

Obgleich über diese Saponinkörper*) ganz besonders in den letzten Dezennien intensiv gearbeitet worden ist, und die moderne Chemie auf dem Gebiete der Pflanzenchemie ihre höchsten Triumphe feiert, so ist es doch wegen der großen Schwierigkeit der Reindarstellung aschenfreier Saponine und wegen ihrer enormen Hygroskopität bis heute noch nicht gelungen, die Konstitutionsformel derselben zu ermitteln. Als erster stellte Flückiger[5]) 1877 eine allgemeine Formel einer homologen Reihe auf ($C_n H_{2n-10} O_{18}$), deren Glieder die verschiedenen Saponine sein sollten. Im Jahre 1891 gab Kobert[6]) folgende Formel hierfür an: $C_n H_{2n-8} O_{10}$. In neuerer Zeit entwickelte derselbe Autor aus dem kristallinischen Digitonin eine dritte allgemeine Saponinformel, nämlich $C_n H_{2n-16} O_{28}$.[7]) Vor kurzem wurde von Rosenthaler und Ström[8]) ein völlig kohlehydratfreies Sapogenin dargestellt, dem sie die Formel $C_{24} H_{34} O_5$ geben; für möglich halten sie auch $C_{24} H_{32} O_5$. Sie charakterisieren diesen Körper als eine schwache Säure, aus der sich ein Natriumsalz und ein Methylester herstellen lassen. Er enthält ausserdem zwei Hydroxylgruppen, da sich eine Diacetylverbindung darstellen läßt, und, wie das von ihnen dargestellte Semikarbazon beweist, eine COgruppe. Dieses von Rosenthaler und Ström dargestellte Sapogenin ist mit den bis jetzt dargestellten Sapogeninen nicht identisch; den letzteren wird von ihnen der Name Prosapogenin gegeben.

Als saponinhaltig sind bis jetzt, wie aus den Privatnotizen von Herrn Professor Dr. Rosenthaler hervorgeht,

*) Von den physikalischen, chemischen und physiologischen Eigenschaften, von Nachweis, Wirkung und Anwendung, von der Darstellung und Reinigung der Saponine nach den verschiedenen Methoden soll hier nicht die Rede sein, da dies in ähnlichen Arbeiten wiederholt geschehen ist, so in der Dissertation von H. Blau, Beiträge zur Kenntnis der Saponine, Zürich 1911. Diese Arbeit enthält auch eine vollständige Zusammenstellung der Saponin-Literatur.

in der Literatur nahezu 400 Pflanzen bezeichnet worden, und zwar sind darunter die wichtigsten Pflanzenfamilien vertreten. Eine Ausnahme machen die Pinaceen, Lauraceen, Umbelliferen, Labiaten und Cruciferen, Familien, die auffälligerweise reich an ätherischen Ölen sind. Vielleicht hängt diese Eigentümlichkeit damit zusammen, daß sowohl ätherische Öle als auch Saponine die Aufgabe haben, die Pflanzen vor tierischen Schädlingen zu schützen, und daß es genügt, wenn einer dieser Stoffe vorhanden ist.[1]) Ferner fehlen die Saponine bei den Kryptogamen mit Ausnahme der Filices (?), bei den Gymnospermen und einigen zwar bekannteren, aber weniger wichtigen Familien, wie z. B. Papaveraceen und Violaceen. Als typische Saponinfamilien wären zu nennen: die Karyophyllaceen, Mimosaceen, Liliaceen, Primulaceen, Polygalaceen, Sapindaceen und Sapotaceen.

Die in der vorliegenden Arbeit phytochemisch untersuchte, als saponinhaltig bezeichnete Pflanze gehört zur Familie der Phytolaccaceen. Es sind dies Kräuter oder Sträucher mit meist wechselständigen Blättern und traubigen Blüten. Der Kelch ist 4 - 5 blättrig, oft gefärbt und persistierend. Die Blumenblätter fehlen. Die Phytolaccaceen haben meist 10 oder mehr Staubblätter. Der oberständige Fruchtknoten besteht meist aus mehreren getrennten, quirlständigen Karpellen mit je einer der zentralen Achse ansitzenden Samenknospe. Die Griffel sind in der Zahl der Fruchtfächer vorhanden. Die Frucht ist eine Beere, die selten trocken und nußartig ist.[9])

Die Gattung Phytolacca, nach der die Familie benannt ist, besitzt zwitterige oder eingeschlechtige Blüten und eine meist glänzend schwarze Samenschale. Man findet unter ihnen Stauden mit rübenförmigen Wurzeln, Sträucher bis Bäume mit oft dunkelroten, anfangs saftigen, dann mehr trockenen Beerenfrüchten.[10]) Zu dieser Gattung, deren Name von φυτόν „Pflanze“ und lacca „Lack“ — wegen des roten Farbstoffs der Beeren mancher Arten[11]) — sich ableitet, gehören nach Engler-Prantl[10]) 11 Arten,

nach dem Index Kewensis[25]) 22 Arten, die in der alten und neuen Welt vorkommen, in Australien jedoch fehlen.

Erst in neuerer Zeit sind einige Arten chemisch untersucht worden, diese Untersuchungen haben jedoch eine ziemliche Mannigfaltigkeit in Bezug auf ihre Bestandteile ergeben.

Die bekannteste Phytolacca ist die Phytolacca decandra L.,*) die wohl aus Nordamerika stammt, in Europa häufig kultiviert wird und im ganzen Mittelmeergebiet verwildert vorkommt. Über diese am häufigsten chemisch untersuchte Art herrscht dennoch wenig Klarheit. Die Wurzel wird als Purgans, Emeticum, Antirheumaticum, Antisyphiliticum usw. gebraucht, und soll nach Preston[11]) ein mit dem Namen Phytolaccin belegtes Alkaloid enthalten. Ein Glykosid wurde in derselben von Coscera[15]) gefunden. Partee[16]) schliesst die Möglichkeit des Vorhandenseins eines Glykosides nicht aus. Trimble[17]) glaubt ein Saponin darin gefunden zu haben. Frankforter und Ramaley[18]) fanden weder Prestons Phytolaccin, noch das Glykosid von Coscera, erklärten aber die Anwesenheit eines Alkaloides für möglich. Gefunden haben sie den Saponinkörper von Trimble. In Wurzel, Blatt und Blüte fand Schaer[19]) ein oxydierendes Enzym. Nach Braconnot[20]) ist die Asche dieser Pflanze in hohem Grade kalihaltig.

Ferner sind von Terreil[21]) als in den Beeren und Samen vorhanden angegeben die Phytolaccasäure, von Claussen[22]) ein stickstofffreier kristallinischer Körper, dem er den Namen Phytolaccin gegeben hat, der jedoch nicht mit dem Phytolaccin Prestons identisch ist. Die Früchte enthalten einen roten Farbstoff; deshalb werden sie zum Färben von Wein, Zeug und Speisen benutzt. Bischoff[23]) nannte diesen Farbstoff Caryophyllinrot. Er ist mit dem Farbstoff der roten Rübe identisch. Pharmazeutische Verwendung fand die Pflanze als Radix, Herba et Baccae Phytolaccae seu Solani racemosi und als Radix Mechoacannae Cana-

*) Es ist bei dieser und den folgenden Phytolacca-Arten nur die wichtigste Literatur angeführt.

densis. In den Vereinigten Staaten ist die Wurzel als Rad. Phytolaccae officinell.

Ferner sind als wichtig aus dieser Gattung hervorzuheben die in Chile vorkommende Phytolacca drastica Moq., deren Wurzel als Abführmittel Verwendung findet[12]); die in Peru und Argentinien heimische, an der Küste von Algier wild vorkommende Art Phytolacca dioica L., deren Früchte gegessen werden[12]) und in welchen Balland[24]) eine der Phytolaccasäure von Terreil ähnliche Säure fand; Phytolacca acinosa Roxb. kommt in Vorderindien, China und Japan vor, wo die Sprossen als Gemüse genossen werden.[10]) In Japan verwendet man eine Abkochung dieser Pflanze als kräftiges Diureticum. Der wirksame (von Kashimura gefundene) Stoff soll ein Harz von der Formel $C_{24}H_{38}O_8$ sein, das man Phytolaccatoxin genannt hat.[13])

Nach Watt[11]) soll diese Pflanze Delirium hervorrufen können. Diese giftige Wirkung, welche den Eingeborenen wohl bekannt ist, soll durch Kochen aufgehoben werden.

Schliesslich kommen wir auf die hier uns speziell interessierende Phytolacca abyssinica Hoffm. zu sprechen.

Phytolacca abyssinica Hoffm =
Phytolacca dodecandra L'Hérit. =
Phytolacca elongata Salisb. =
Phytolacca lutea Marsigl. =
Phytolacca scandens Hilsenb. u. Boj. =
Pircunia*) abyssinica Moq.[25])

Diese Art wurde zum ersten Male 1784 beschrieben von Charles Louis L'Héritier (de Brutelle) in seinem Werke „Stirpes novae aut minus cognitae", dem die hier beigefügte Abbildung entnommen ist. Die Phytolacca abyss. hat nach Harvey und Sonder[26]), Martius[27]) und Fournier[28]) ungefähr folgenden Habitus: eine diözische

*) Der Genusname Pircunia leitet sich ab von einem in Chile für die dortige Phytolacca drastica gebräuchlichen, der Araukanensprache entstammenden Volksnamen „Pircun" (Encyklopädie der med.-pharm. Naturalien- und Rohwarenkunde von Martiny II, 550).

Staude mit zylindrischem, dickem, reichverzweigtem, gestreiftem Stengel von bräunlicher Farbe. Sie erreicht eine Höhe von 15—20 Fuß und rankt an Felsen, Bäumen und Sträuchern empor.

Die Blätter sind lang gestielt, eirund bis eliptisch, stumpf an der Basis, am entgegengesetzten Ende mit einer oft zurückgebogenen Stachelspitze versehen, 2—3 Zoll lang und 1½—2 Zoll breit. Die ebenfalls gestielten Blüten sind in langen, traubenförmigen, dichtbesetzten Blütenständen vereinigt. Das Perigon der Blüte, die 5—12 Staubblätter hat, ist zurückgebogen. Die 5—8 karpellige Frucht ist beerenartig, mit einer im trockenen Zustande runzeligen, dünnen Schale. Die Fruchtteile sind halb verwachsen, am Gipfel mit einem Spitzchen, dem Reste des Griffels, versehen, in der Mitte horizontal etwas eingedrückt. Der Durchmesser der ganzen Bindefrucht beträgt 2½ Linien (= 5—6 mm). Die einzelnen Früchte sind einfächerig und einsamig, die Samen kugelig bis nierenförmig, mit rindenartiger, dünner, platter, schwarz-rotbrauner Schale. Diese Phytolacca blüht vorzüglich im Oktober, nach Hoffmann[29]) mit violetter Farbe; aber auch zu anderer Zeit finden sich hie und da blühende Exemplare. Sie kommt sehr häufig in Abessinien vor, ferner am Kap der Guten Hoffnung, auf Madagaskar, den Sandwichinseln und auch in Natal, wie aus einem weiter unten erwähnten Brief des Mr. J. Medley Wood an Dawson[30]) hervorgeht.

Diese Pflanze spielt in Abessinien, wo sie als Bandwurm- und Waschmittel gebraucht wird, eine große Rolle. Wie aus den Arbeiten von Martius[27]) und Fournier[28]) hervorgeht, besitzt wohl in keinem Lande die Materia medica eine so reiche Anzahl einheimischer vegetabilischer Bandwurmmittel wie gerade in Abessinien. Es scheint, daß die Natur mit Absicht den Einheimischen so zahlreiche Mittel in die Hand gegeben hat, um erfolgreich gegen Bandwürmer verschiedener Arten, die dort eine überaus häufige Plage sind, anzukämpfen. Es soll in dieser

Gegend Afrikas wenig Leute geben, die nicht den Bandwurm haben, und diejenigen, bei denen er fehlt, sollen einfältig genug sein, dieses Fehlen als einen Mangel zu empfinden. So kam einst ein junger Abessinier zu dem Arzte d' Abbadie, um sich behandeln zu lassen. Auf die Behauptung des Arztes, er sei ja kerngesund, versetzte er: „Sehen Sie denn nicht, dass ich den Wurm nicht habe! Ich bin schwer krank.“[28]) Dieser Aberglaube hindert die Eingeborenen auch daran, die ihnen durch die Natur dargebotenen Mittel durchgreifend zu gebrauchen. Im allgemeinen wird die Verbreitung dieser Krankheit der Ernährungsweise zugeschrieben, und zwar besonders dem rohen Ochsenfleisch, „brondo“ genannt, und den Ziegenmagen, die ebenfalls roh gegessen werden und eine Lieblingsspeise der Abessinier sind. Mit das wichtigste der erwähnten Bandwurmmittel sind die Früchte der Phytolacca abyssinica. Letztere werden in der Tigre-Sprache nach Pruner[27]) Schebti, nach Katte[27]) Schipte, nach Rüppel[27]) Septe, nach Dragendorff[31]) Schabti, nach Schupfer[32]) Schupti, nach Richard[33]) Chebtthi genannt; in der Amhara-Sprache heissen sie nach Martius[27]) Andot, nach Fournier[28]) Andoz, nach Richard[33]) Endota. Über den Gebrauch derselben sagt Fournier[28]): „Ses usages sont multiples en Abyssinie; ses fleurs servent à assaisonner les fromages au lait; ses fruits broyés servent de savon; enfin sa racine, à très petite dose (un morceau d'environ un demi-pouce de long et de l'épaisseur du doigt), est tout à la fois purgative et émétique; elle se prend à l'état frais. Ce sont les fruits de cette plante que les Abyssiniens emploient comme ténifuges, à la dose de 7 fruits.“ Nach Martius[27]) sollen die Blätter dieser Phytolacca-Art, unter Milchkäse verarbeitet, als senfartige Speise dienen, welche den Namen „Hasso“ führt und sehr gesund sein soll. Katte[27]) sagt bezüglich des Gebrauchs dieser Früchte als Waschmittel: „Mit Ausnahme des Waschens der Wäsche, welches Geschäft die Männer besorgen, werden alle Arbeiten von den Frauen besorgt. Man bedient sich hierzu der Blüte (?)

eines Strauches, die getrocknet und pulverisiert mit Wasser vermischt einen vortrefflichen, die Baumwollenstoffe sehr gut reinigenden Schaum gibt. Man nennt diese Blüten Schipte. Das Waschen selbst geschieht, indem man die Wäsche mit den Füßen tritt. Man trocknet die Blüten-(kapseln) an der Sonne und soll damit so gut waschen wie mit unserer besten Lauge. Jedoch kann man nur Baumwollenstoffe damit waschen, denn Linnen wird davon gelb und späterhin schwärzlich". Nach Martius[27]) soll dieses Waschmittel für die Baumwollenstoffe weit weniger nachteilig sein als der Gebrauch der Seife. Nach Dragendorff[31]) soll die Wurzel von Phytolacca abyss. gegen Bandwurm angewandt werden und giftig sein. Die Giftigkeit dieser Pflanze geht auch aus dem folgenden Briefe von Mr. J. Medley Wood A. L. S., Director of the Natal Botanic Gardens from Durban an D. Dawson[30]) hervor. Dieser schreibt: „The Phytolacca abyssinica, Hoffm., is occasionally met with but is not common. It, along with the P. stricta, Hoffm., is known to the natives as *'u-Mahaden'*, and is considered by them to be a virulent poison. I know of no case in Natal which has been certainly traced to either of these plants, though one or other of them has more than once, to my knowledge, been thought to have caused the deaths of natives."

Was nun die chemische Zusammensetzung der Früchte von Phytolacca abyssinica betrifft, so liegen folgende Arbeiten darüber vor:

Als erste untersuchte 1906 Frau Ducher[34]) diese Früchte auf Saponin. Ihre Angaben darüber mögen, da ihre Arbeit nur als Manuskript vorliegt, hier wiedergegeben werden: „50 grammes de ces fruits ont été traités à plusieurs reprises par l'acétate d'éthyle à chaud: à la deuxième reprise nous avons ajouté de la Magnésie calcinèe. Nous laissions le tout en contact le plus longtemps possible. Réunissant ensuite les liquides provenant des décantations successives nous avons distillé, après filtration, la plus grande partie de l'éther

acétique. La saponine étant soluble dans ce dernier liquide nous l'avons précipitée dans le résidu au moyen de l'éther ordinaire.

Nous avons ainsi obtenu un corps blanc-jaunâtre, saponine probablement très impure, légèrement gluante, qui néanmoins présentait les caractères généraux des saponines: la solution aqueuse moussait fortement par l'agitation.

Insoluble dans l'alcool absolu cette saponine se dissolvait dans l'alcool étendu, l'éther acétique, elle était également insoluble dans l'éther, la benzine, le chloroforme. L'ammoniaque donnait à la solution aqueuse une coloration jaune. L'acide sulfurique, une teinte rougeâtre. Après hydrolyse par l'acide chlorhydrique dilué, la solution réduisait la liqueur de Fehling; nous avons donc conclu à la présence d'un sucre provenant du dédoublement de la saponine."

In den darauffolgenden Jahren unternahm Herr Apotheker Augsberger aus Straßburg die Untersuchung der Scheptifrüchte, konnte aber aus Mangel an Zeit seine Arbeit nicht zu Ende führen. Er überließ mir die von ihm dargestellten Magnesiumsaponinverbindungen nebst einer Zusammenstellung seiner Notizen. Für diese Liebenswürdigkeit möchte ich ihm an dieser Stelle meinen besten Dank sagen. Da auch hierüber nichts veröffentlicht worden ist, so soll die Zusammenstellung hier folgen:

„Die Vorversuche ergaben folgendes:

1. Der Ätherauszug enthält reichlich Chlorophyll und harzartige Stoffe.
2. Der wässerige Auszug schäumt stark; mit Bleiacetat versetzt reichlicher Niederschlag.
3. Das Filtrat des Bleiacetat-Niederschlages mit Bleiessig versetzt: reichliche Fällung. Bei älteren ausgetrockneten Früchten ist die Fällung geringer und tritt erst nach einigem Stehen auf.
4. Die Magnesia-Methode ist für die Reindarstellung der Pircuniasaponine am geeignetsten; die Schwefelwasserstoff-Methode lässt sich nicht anwenden.

5. Die Saponinsäure stellt rein ein fast weißes Pulver dar. Auf konz. Schwefelsäure gestreut: zuerst gelbrote Färbung mit gelblichen Strahlen, nach einigem Stehen wundervoll violett; im Reagensglase dieselbe Reaktion, etwas fluoreszierend; Färbungen sehr lange anhaltend. Verdünnte wässerige Lösungen mit konz. Schwefelsäure: hellrote Färbung; desgleichen die weingeistige Lösung, letztere fluoreszierend.
6. Das neutrale Pircuniasaponin, welches in frischen Früchten offenbar vorherrscht, stellt gereinigt ein gelbes Pulver dar, welches auf konz. Schwefelsäure gestreut eine schöne kirschrote, ins Violette schimmernde Färbung erzeugt. Starke Fluoreszenz.
7. Als bestes Extraktionsmittel erwies sich 60% Alkohol.

Herstellung der Saponine: 800 gr. Pircunia-Früchte werden zu Pulver zerstoßen und mit Äther extrahiert. Die Ätherrückstände ergaben eine grüne schmierige Masse, die nicht weiter untersucht wurde. Die mit Äther ausgezogenen Früchte wurden getrocknet und sodann mit 60% Weingeist bis zur Erschöpfung ausgekocht. Weingeist abdestilliert, Rückstand zur Trockene eingedampft, mit Wasser aufgenommen und mit Bleiacetat-Lösung versetzt. Der dicke Niederschlag wurde reichlich mit ausgekochtem Wasser, zuerst unter Zusatz von etwas Bleiacetat-Lösung ausgewaschen.

I. Diese Fällung von Bleisaponinsäure wurde in Wasser aufgeschwemmt, mit Schwefelsäure zersetzt, die Mischung mit Baryumkarbonat vollständig neutralisiert. Das Filtrat unter Zusatz von Magnesia eingedampft. Das so erhaltene Magnesiasaponin wurde am Rückflußkühler mit Weingeist ausgekocht (90%). Aus den Filtraten fiel das Saponin in weißen Flocken zum Teil aus; Alkohol abdestilliert, Rückstand im Exsikkator vollends eingetrocknet.
II. Das Filtrat vom Bleiacetat-Niederschlag wurde mit Bleiessig versetzt. Es fiel eine reichliche gelbe Masse aus, welche nach längerem Stehen grösser

wurde. Bei früheren Versuchen mit alten Früchten war dieser Niederschlag außerordentlich gering gewesen. Weitere Verarbeitung wie I."

1909 veröffentlichte der Engländer G. D. Dawson eine Arbeit über die Pharmakologie der Früchte von Phytolacca abyssinica.[30]) Er beschreibt darin eine Reihe von pharmakologischen Experimenten, aus denen hervorgeht, daß die Phytolacca-Früchte vielleicht als ein nützliches Herztonicum zu gebrauchen wären, ganz besonders in Fällen, wo eine Verlangsamung des Herzschlages nicht wünschenswert ist. Die erwähnte giftige Wirkung der Früchte schreibt er einer möglichen Absorption durch den Verdauungskanal zu.

Dieses Material untersuchte nun Dawson auch chemisch, indem er 17 g desselben nacheinander mit verschiedenen Extraktionsmitteln behandelte. Im Ligroinauszug fand er Fettsubstanzen, die er nicht weiter untersuchte. Den Rückstand seines ätherischen Auszuges kochte er mit schwach salzsaurem Wasser aus, konnte aber in der erhaltenen Lösung weder Alkaloide nach Glykoside nachweisen. Sein Methylalkoholauszug setzte eine braune, bittere, harzige Substanz ab; die überstehende Flüssigkeit dampfte er ein und behandelte den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser. Die so erhaltene Lösung vereinigte er mit der aus dem Rückstand des ätherischen Auszuges erhaltenen salzsauren Lösung, machte sie alkalisch und schüttelte sie mit Chloroform aus. Der Rückstand dieser Chloroformlösung gab, in schwach saurem Wasser gelöst mit Threshs Reagens*) und mit Mayers Reagens Fällungen. Den Rest dieser Lösung neutralisierte er und stellte physiologische Versuche damit an. Zuletzt zog er die Früchte noch mit Wasser aus, engte die erhaltene Lösung ein und nahm den Rückstand mit Methylalkohol

*) Threshs Reagens: Man löst 2,4 g Wismutcitrat in 20 ccm Wasser und der zur Lösung nötigen Menge Ammoniak und ergänzt mit Wasser auf 30 ccm. Die Mischung gibt man in eine Lösung von 2 g Jodkalium in 45 ccm Salzsäure.

auf. Nach dem Filtrieren entfernte er die Hauptmenge des Alkohols durch Destillation und erhielt eine beim Schütteln stark schäumende Lösung. Auch mit dieser Flüssigkeit machte er eine Reihe von physiologischen Versuchen.

In seiner „Conclusion" sagt nun Dawson folgendes: „Ph. Abyssinica*) contains a saponin and an alkaloid. Its action, as I have described it, depends, I believe, on the former body, whilst the alkaloid has a distinctly harmful influence on the heart . . . A product of the drug containing the saponin, but free from the alkaloid, would probably be a good preparation for clinical use."

Zu dieser Untersuchung möchte ich vorab bemerken, daß Dawson ein Alkaloid chemisch nicht nachgewiesen hat. Falls sich aber durch physiologische Versuche die Alkaloidnatur eines Körpers nachweisen ließe, was ich jedoch kaum glaube, so wären Versuche dieser Art jedenfalls mit einer Lösung des rein dargestellten Körpers auszuführen, damit man die Gewähr hätte, daß die in diesem Falle beobachtete schädliche Wirkung auf das Herz dem Stoffe selbst zuzuschreiben ist und nicht den Verunreinigungen.

Der wässerige Auszug der Früchte, womit Dawson ebenfalls physiologische Versuche angestellt hat, enthielt verhältnismäßig wenig Saponin, da die Hauptmenge desselben durch den Methylalkohol ausgezogen worden war.

In demselben Jahre wie Dawson untersuchte Greshoff[33]) in dem berühmten botanischen Garten in Kew unter anderem auch die Phytolaccaceen auf ihren Gehalt an Saponin und wies diese Substanz nach in den Blättern von Ph. acinosa Roxb., von Ph. bogotensis H. B. et K und von Ph. decandra L., ebenso in den Samen und in den Wurzeln der zuletzt genannten Art, sowie von Ph. dioica L. und von Ph. Kaempferi A. Gray (= Ph. acinosa Roxb.). Nach ihm sollen Ph. octandra L. und Ph. icosandra

*) Gemeint sind die Früchte dieser Pflanze.

L. an Stelle von Seife gebraucht werden. Über die Phytolacca abyssinica schreibt Greshoff folgendes: „From the poisonous root of the Abyssinian species of Phytolacca (or of the closely related genus Pircunia, Bort.), which is used in its native country against tape-worm, a poisonous saponin had already been prepared.*) In this species saponin is extraordinarily abundant; I found that an extract of the fruits of P. Abyssinica Moq., still frothed at 1—15 000, and haemolysed at 1—700."

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß nach Frost[36]) eine Phytolacca-Art die Stammpflanze des Senfsamens ist, von dem im Evangelium nach Lucas[37]) die Rede ist (13,19): ὁμοία ἐστὶν κόκκῳ σινάπεως, ὃν λαβὼν ἄνθρωπος ἔβαλεν εἰς κῆπον ἑαυτοῦ, καὶ ηὔξησεν καὶ ἐγένετο εἰς δένδρον μέγα, καὶ τὰ πετεινὰ τοῦ οὐρανοῦ κατεσκήνωσεν ἐν τοῖς κλάδοις αὐτοῦ.**) Nach Frost kann der aus dem genannten Samen entstehende „Baum" unmöglich eine Sinapis-Art sein; für sehr wahrscheinlich hält er es vielmehr, daß Phytolacca abyss.***) damit gemeint ist. Nach anderen Autoren soll dieser Senfbaum eine Salvadora-Art sein.[38])

*) Über dieses giftige Saponin aus der Wurzel habe ich in der übrigen Literatur nichts gefunden; Greshoff selbst gibt seine Quelle nicht an.

**) „Es ist gleich einem Senfkörnlein, welches ein Mensch nahm und in seinen Garten warf. Es wuchs und ward zu einem großen Baum, und die Vögel des Himmels nisteten in seinen Zweigen".

***) Frost schreibt hierfür „Phytolacca dodecandra of Linnaeus"; da es aber eine Ph. dodecandra L. nach dem Index Kewensis nicht gibt und ich auch sonst keine finden konnte, so ist anzunehmen, wie anderweitig auch geschehen ist, daß Frost Ph. dodecandra L'Hérit. = Ph. abyss. damit meint.

Chemische Untersuchung.

Die Früchte, die zu der hier folgenden chemischen Untersuchung verwendet worden sind, waren durch Herrn Ingenieur Schupfer aus Ghinda in Erythraea Herrn Prof. Dr. Schaer zugeschickt worden. Sie sollen als Material A bezeichnet werden. Nachträglich verschaffte mir Herr Prof. Dr. Schaer, nicht ohne große Mühe, durch denselben Herrn Schupfer aus Asmara in Erythraea eine zweite Sendung Früchte, die zur Ergänzung der Untersuchung herangezogen wurden und als Material B bezeichnet werden sollen. Ferner habe ich es der Liebenswürdigkeit von Herrn Prof. Dr. Schaer zu verdanken, daß von Material B die Extraktionen mit Petroläther, Äther und Chloroform in der Chemischen Fabrik von Gehe & Comp. vorgenommen worden sind, und zwar genau in derselben Weise, wie dies mit Material A geschehen ist.

Da die beiden Sendungen von Früchten keinerlei botanische Unterschiede erkennen ließen, so wird man annehmen, daß die im Laufe der Untersuchung hervorgetretenen Unterschiede verschiedenen Reifezuständen und Wachstumsbedingungen, weniger der Herkunft von verschiedenen nahe verwandten Arten zuzuschreiben sind.

Die Resultate, welche die Untersuchungen dieser Früchte bis jetzt ergeben haben, weichen jedoch so sehr von einander ab, daß man dies wohl auf die Unvollständigkeit der verschiedenen Arbeiten zurückführen muß. Es soll an geeigneter Stelle näher hierauf eingegangen werden. Anderseits ist es aber auffällig, daß bei einer

anderen, genauer untersuchten Phytolacca-Art, nämlich Phytolacca decandra, die größten Widersprüche in der Literatur zu finden sind (s. p. 5).

Nachdem durch einige Vorversuche ermittelt worden war, daß in diesen Früchten neben dem Saponin ein Fett und ein sauer reagierender Körper enthalten ist, wurden die von jeder fremden Beimengung aufs sorgfältigste gereinigten Früchte nach dem auf der Dragendorffschen Methode beruhenden Gang, wie ihn L. Rosenthaler in seinen Grundzügen der chemischen Pflanzenuntersuchung beschreibt, behandelt.

I. Extraktionen mit Petroläther.

Die 1450 gr. mittelfein gepulverten Phytolacca-Früchte (Material A) wurden mit Petroläther vom Siedepunkt 28—50° im Soxhletapparat ca. 15 Stunden lang extrahiert. Da die ablaufende Flüssigkeit noch stark durch Chlorophyll gefärbt war, wurde mit weiteren Mengen Petroläther dreimal mazeriert und zuletzt noch im Perkolator kalt ausgezogen. Zum Schluß war der ablaufende Petroläther nur noch schwach gelbgrün gefärbt und ließ beim Verdunsten auf Filtrierpapier keinen Fettflecken mehr zurück.

Die vereinigten Petrolätherlösungen wurden durch Abdestillieren konzentriert und auf einen Gehalt an Alkaloiden oder Glykosiden geprüft. Zu diesem Zwecke wurde ein kleiner Teil der Petrolätherauszüge mit salzsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, letzteres alkalisch gemacht und dann mit reinem Petroläther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten dieser Petrolätherlösung blieb ein sehr geringer Rückstand zurück, der unter dem Mikroskope einige wenige Kriställchen zeigte. Die Lösung derselben gab jedoch weder Alkaloid- noch Glykosidreaktionen.

Die Prüfung auf Alkaloide wurde bei der gegenwärtigen Arbeit mit je zwei Fällungsreagenzien aus

den verschiedenen Gruppen[39]) vorgenommen. Gewählt wurden von den einfachen Säuren Gerbsäure und Pikrinsäure; von den komplexen Säuren mit Metalloidbestandteil Jod-Jodkalium und Phosphormolybdänsäure; von den komplexen Säuren mit Metallbestandteil Mayers Reagens und Wismutjodid-Jodkalium.

Zur Prüfung auf Glykoside diente die Brunner-Pettenkofersche Reaktion[40]), die Reaktion mit α-Naphtolschwefelsäure[41]) und nach dem Kochen mit Salzsäure (um ein eventuell vorhandenes Glykosid zu spalten) die Fehlingsche Lösung. Die konzentrierten Auszüge wurden vom Petroläther ganz befreit und so 35 g (ca. 2,4%) einer dunkelgrünen, fettigen, halbfesten Masse als Rückstand erhalten. Beim Wiederaufnehmen derselben mit Petroläther blieb ein weißes Pulver ungelöst zurück, welches nach dem Auswaschen mit Petroläther im Exsikkator getrocknet wurde. Ausbeute 1,4 gr.

Dieser Körper verbrannte auf dem Platinblech, ohne einen Rückstand zu hinterlassen, war also frei von anorganischen Bestandteilen. Der negative Ausfall der Lassaigneschen Probe mit Kalium bewies die Abwesenheit von Stickstoff. Schwefel ließ sich ebensowenig darin nachweisen[42]). In Wasser und Petroläther war der Körper unlöslich. Gelöst wurde er bei gewöhnlicher Temperatur von Äther, Chloroform und Benzol, beim Erwärmen von Weingeist, Essigäther und Aceton. Von Säuren schien er nicht angegriffen zu werden. Der Schmelzpunkt ließ sich nicht genau bestimmen, da die Substanz zwischen 275° und 285° anfing, sich gelb zu färben, und bei noch höherer Temperatur der Schmelzpunkt sich nicht mehr genau feststellen ließ. Diese Eigenschaft sowie die optische Inaktivität des Körpers *) sprachen nicht für ein Phytosterin, obgleich die hier folgenden Reaktionen dies hätten vermuten lassen können:

*) Aus Mangel an Material mußte ich mich damit begnügen, ½prozentige Lösung im Rohre von 5 cm Länge auf ein Drehvermögen zu prüfen.

1. Seine Lösung in Essigsäureanhydrid wurde nach dem Erkalten mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt; es entstand eine schön violettrote Zone, beim Schütteln färbte sich alles rotviolett (Liebermannsche Reaktion).
2. Beim Zusammenbringen einer Lösung in Chloroform mit konzentrierter Schwefelsäure trat eine rötliche Zone auf, beim Umschütteln färbte sich die Schwefelsäure gelbbraun (Hesses Reaktion).
3. Der nach dem Eindampfen mit etwas konzentrierter Salzsäure und Eisenchlorid erhaltene Rückstand zeigte nach dem Auswaschen mit Wasser eine rote Färbung (Machsche Reaktion).
4. Beim Erhitzen einer Probe mit flüssiger Trichloressigsäure (Reaktion von Hirschsohn), entstand keine Färbung. Mit reiner konzentrierter Schwefelsäure zusammengebracht, färbte der Körper diese gelbrot.

Weiter wurde festgestellt, daß der Körper Brom addiert, d. h. daß er ein ungesättigter Körper ist. Eine Probe wurde in Chloroform gelöst und mit einer Lösung von Brom in Chloroform versetzt. Die Lösung entfärbte sich, und es ließ sich in dem nach dem Eindampfen restierenden Rückstand nach sorgfältigem Auswaschen bis zur Halogenfreiheit des Waschwassers mit Hilfe von Kupferdraht und Flamme Kupferhalogen nachweisen. Die phytosterinähnlichen Reaktionen sind wohl auf die ungesättigte Natur des Körpers zurückzuführen.

Der eine Teil der Substanz wurde zwecks Reinigung öfters aus Essigäther umkristallisiert und so ein rein weißes Pulver, das aus winzigen Nädelchen bestand, erhalten. Von der sodann bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz wurden Elementaranalysen *)

*) Wo die mir zur Verfügung stehende Menge es nicht erlaubte, mehrere Analysen auszuführen, habe ich zur Kontrolle Mikroanalysen im Laboratorium des Herrn Dr. H. Weil in München machen lassen.

ausgeführt. Es wurde die mit einem Gemisch von chromsaurem Bleioxyd und chromsaurem Kali *) vermischte Substanz nach Liebig im Luftstrom verbrannt. Erst gegen Ende der Verbrennung wurde Sauerstoff durchgeleitet.

Analysen:

1) 0,05425 g Substanz lieferten 0,154 g CO_2 und 0,0514 g H_2O = 77,42% C und 10,60% H.

2) 5,420 mg Substanz lieferten 15,582 mg CO_2 und 5,158 mg H_2O = 78,41% C und 10,64% H.

Im Mittel gefunden 77,91% C und 10,62% H.

Nach dem hohen Schmelzpunkt und den phytosterinähnlichen Reaktionen konnte die Substanz auch ein Phytosterinester sein. Es wurde deshalb versucht, den Rest der Substanz zu verseifen. 0,5 g wurden mit alkoholischer Kalilauge 5 Stunden lang auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Verdünnen der Seifenlösung mit Wasser entstand eine voluminöse, gelatinöse Masse, die sich auf Zusatz von Äther an der Trennungsschicht ansetzte, ohne daß sie sich darin lösen zu wollen schien. Nach dem Ablassen des Äthers wurde mehrmals mit Essigäther ausgeschüttelt, wobei ein viel besseres Resultat als mit Äther erzielt wurde. In der Flüssigkeit, welche das Verseifte enthalten sollte, ließ sich keine Säure nachweisen. Der Rückstand der Ätherlösung wurde in Essigäther gelöst, die vereinigten Essigätherlösungen entwässert, und nach dem Filtrieren ein Teil des Essigäthers abdestilliert. Beim Erkalten setzte sich ein schön kristallinischer Niederschlag ab, welcher abfiltriert, ausgewaschen

*) Dieses Gemisch besteht aus reinem geschmolzenem Bleichromat, dem 10% reines geschmolzenes Kaliumbichromat zugesetzt ist. Es wurde vorher bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Siehe Fresenius, Anleit. zur quant. Analyse, 6. Aufl., II., p. 29.

und im Exsikkator getrocknet wurde. Beim weiteren Einengen des Filtrates fielen noch mehr von diesen Kristallen aus. Die Ausbeute betrug etwas mehr als 0,4 gr. Der Schmelzpunkt schien sich nicht geändert zu haben. Wie vorher ließ sich auch hier die Bromaddition nachweisen. Bei der Liebermannschen Reaktion erhielt ich einen schön violetten Ring, beim Schütteln der Flüssigkeit färbte sich das Ganze blau. Bei der Reaktion von Hesse zeigte sich nach einiger Zeit eine gelblichrote Zone, und beim Umschütteln der Flüssigkeiten färbte sich die Schwefelsäure gelbgrün. Bei der Reaktion von Hirschsohn erfolgte keine Färbung. Der Rückstand bei der Machschen Reaktion zeigte nach dem Auswaschen mit Wasser eine rote Färbung. Reine konzentrierte Schwefelsäure wurde gelbrot gefärbt. Die Löslichkeitsverhältnisse waren dieselben wie vor der Behandlung mit alkoholischer Kalilauge.

Zur Reinigung wurde die Substanz öfters aus Essigäther umkristallisiert. Bei einem Versuch, den Körper aus Alkohol oder Äther umzukristallisieren, wurde festgestellt, daß er beim Verdunsten der Lösungen gallertig ausfiel. Die rein weiße Substanz, bestehend aus winzigen, engverfilzten Nadeln, wurde bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und Elementaranalysen mit Bleichromat und Kaliumbichromat in der oben angegebenen Art davon ausgeführt.

Analysen:

1) 0,0734 g Substanz gaben 0,2079 g CO, und 0,0732 g H_2O = 77,25% C und 11,16% H.

2) 5,517 mg Substanz gaben 15,892 mg CO_2 und 5,632 mg H_2O = 78,56% C und 11,42% H.

Durchschnittswert: 77,90% C und 11,29% H.

Zu erwähnen ist noch, daß diese Substanz nach dem Erhitzen auf 100° ihre Löslichkeit fast ganz eingebüßt hatte.

Aus allem läßt sich der Schluß ziehen, daß man es wohl mit einem phytosterinähnlichen ungesättigten Alkohol zu tun hat.

Nach den Löslichkeitsverhältnissen und dem Aussehen zu schließen, könnte dieser Körper mit dem Phytolaccin von Claussen[47]) identisch sein, das aus den Samen von Phytolacca decandra isoliert worden ist.

Der elementaren Zusammensetzung und den Reaktionen nach ist er einem von Haverland[48]) in den Samen von Phytolacca decandra gefundenen Körper ähnlich, den Haverland für ein Cholesterin hält.

Das Fett.

Die von dem unlöslichen, phytosterinähnlichen Körper abfiltrierte dunkelgrüne Petrolätherlösung wurde mit 20 g Tierkohle am Rückflusskühler gekocht, und, nachdem die Kohle abfiltriert war, was einige Schwierigkeiten machte, die entfärbte Lösung der Destillation unterworfen. Zur Entfernung der letzten Anteile des Lösungsmittels wurde im evakuierten Kolben destilliert. Als Rückstand blieben ca. 20 g einer gelbbräunlichen, halbfesten Fettmasse. In geschmolzenem Zustande bildete sie eine klare, orangerote Flüssigkeit, die bei 24° fest wurde; ließ man diese Flüssigkeit langsam erkalten, so schieden sich bei ca. 37° Kristallflimmerchen aus. Nachdem ein Versuch, die verschiedenen Löslichkeitsverhältnisse der Bestandteile des Fettes zu ihrer Trennung zu benutzen, mißlungen war, wurden von dem Fett, welches hinsichtlich seiner Löslichkeit keine Verschiedenheit von den anderen Pflanzenfetten zeigte, die wichtigsten Konstanten bestimmt und folgende Resultate erhalten:

Säurezahl: I. Bestimmung 29,85; II. Bestimmung 29,86; Durchschnittszahl 29,85.

Esterzahl. Es gelang mir nicht, übereinstimmende Resultate zu erhalten. Auch bei Anwendung des Bohrisch-Bergschen Xylolverfahrens[43]) waren die Resultate sehr schwankend, was, wie sich erst später herausstellte, seinen Grund in dem Gehalt des Fettes an harzigen Bestandteilen hatte.

Jodzahl: I. Bestimmung 91,14; II. Bestimmung 91,23; Durchschnittszahl 91,18.

Die Reichert-Meißlsche und Polenskesche Zahl wurden in der von König[44]) angegebenen Weise gleichzeitig bestimmt. Die zur Verfügung stehende Menge Fett reichte nicht aus, um die gefundenen Zahlen durch einen zweiten Versuch zu kontrollieren.

Reichert-Meißlsche Zahl: 3,26.

Polenskesche Zahl: 0,7.

Das spezifische Gewicht des Fettes betrug 0,9378 bei 18°, die Refraktometerzahl, im Butterrefraktometer von Zeiss gemessen, bei 40° 61,6, wobei sich ein schwach blauer Dispersionsrand zeigte. Das Fett gab die Bellier-sche Reaktion[45]) nicht, zeigte dagegen phytosterinähnliche Reaktionen: bei der Reaktion von Hesse trat zunächst eine schön rote Zone auf, hernach färbte sich die Schwefelsäure blutrot. Bei der Liebermannschen Reaktion trat eine dunkelrote Färbung ein. Bei der Hirschsohnschen Reaktion blieb die Flüssigkeit farblos.

Die übrigbleibenden 10 gr. Fett wurden der Verseifung unterworfen, nach der von Bömer[46]) angegebenen Methode zur Gewinnung von Cholesterin und Phytosterin aus den Fetten und Ölen. Dabei waren beim Ausschütteln der Seifenlösung mit Äther an der Trennungsschicht kleine, seidenglänzende Kristalle zu sehen. Nach der zweiten Verseifung schied sich jedoch beim Zusatz von Wasser kein Phytosterin ab, sondern das Unverseifbare bildete eine gelbliche, schmierige Masse. Diese wurde in Äther wieder aufgelöst, und es fiel beim Konzentrieren der Lösung ein weißes kristallinisches Pulver aus. Dieses soll im folgenden Unverseifbares I genannt werden.

Das Filtrat wurde vom Äther befreit und der Rückstand mit heißem Alkohol aufgenommen; beim Erkalten desselben schied sich wieder ein kristallinischer Körper ab, der nach sorgfältigem Auswaschen mit kaltem Alkohol als eine fettig glänzende Haut zurückblieb und im folgenden Unverseifbares II genannt wird. Beim Eindampfen der alkoholischen Lösung blieb ein vaselinartiger gelber Rückstand zurück, Unverseifbares III. Auf diese drei unverseifbaren Bestandteile soll weiter unten näher eingegangen werden. Die bei dem Bömerschen Verfahren erhaltene Seifenlösung wurde zur Isolierung der Fettsäuren verwendet und zu diesem Zweck mit einem Überschuss von verdünnter Schwefelsäure versetzt, die sich abscheidenden freien Fettsäuren mit Wasser ausgewaschen, in Äther gelöst und die ätherische Lösung durch Ausschütteln mit Wasser von dem letzten Rest der Schwefelsäure befreit. Nach dem Entwässern der ätherischen Lösung und nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurden die erhaltenen Fettsäuren im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Sie bildeten eine gelbbräunliche wachsartige Masse, die bei 29° erstarrte. Folgende Zahlen wurden bestimmt:

Das mittlere Molekulargewicht: I. Bestimmung 296,49; II. Bestimmung 297,95; im Mittel 297,22.

Jodzahl: I. Bestimmung 76,02; II. Bestimmung 76,55; im Mittel 76,28.

Refraktometerzahl, im Zeissschen Butterrefraktometer gemessen, bei 40° 50,5; es war ein ganz schwacher bläulicher Dispersionsrand zu sehen. Die freien Fettsäuren gaben ebenfalls phytosterinähnliche Reaktionen. Bei der Reaktion von Hesse entstand sofort ein dunkelroter Ring, beim Schütteln färbte sich die Schwefelsäure schön dunkelrot, die überstehende Chloroformschicht gelb. Bei der Liebermannschen Reaktion entstand sofort ein dunkelroter Ring, beim Durchschütteln färbte sich alles dunkelbraun. Mit flüssiger Trichloressigsäure erhitzt (Hirschsohns Reaktion) trat keine Färbung auf.

Das Unverseifbare I war, wie aus den Löslichkeitsverhältnissen, dem Schmelzpunkt, der Kristallform und den Reaktionen sich schließen läßt, identisch mit dem oben erwähnten phytosterinähnlichen ungesättigten Alkohol.

Das Unverseifbare II wurde als der weiter unten zu beschreibende Kohlenwasserstoff erkannt, da es mit diesem Körper im Schmelzpunkt, dem Aussehen, der Kristallform, der Löslichkeit, sowie in den Reaktionen übereinstimmte.

Das Unverseifbare III wurde nochmals in möglichst geringer Menge heißen Alkohols gelöst; beim Erkalten schied sich jedoch nichts mehr aus. Es wurde sodann 7 Stunden mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler gekocht, wobei aber nur minimale Spuren verseift wurden. Die Seifenlösung zeigte nämlich nach dem Versetzen mit Schwefelsäure nur eine ganz schwache Opaleszenz, die sich mit Äther ausschütteln ließ. Dieser im Aussehen unveränderte, vaselinartige, klebrige gelbe Rückstand trocknete nach einigen Wochen fast ein; er zeigte einen deutlich harzartigen, mastixähnlichen Geruch. Bei der Reaktion von Hesse entstand sofort ein dunkelroter Ring, beim Durchschütteln nahm die Schwefelsäure eine schön rote, das überstehende Chloroform eine gelbe Färbung an.

Denselben dunkelroten Ring erhielt ich bei der Liebermannschen Reaktion, und beim Mischen der Schichten färbte sich alles dunkelbraun.

Bei der Reaktion von Hirschsohn erhielt ich eine gelbgrüne Färbung.

Die harzartige Substanz war unlöslich in Petroläther, löslich in Alkohol, Äther, Cloroform, Aceton, Benzol und Essigäther.

Die Schwierigkeiten, welche die Bestimmung der Esterzahlen gehabt hatte, werden durch diesen harzartigen Körper bedingt sein, da die Verseifung eines Harzes oft Monate in Anspruch nimmt.

Die Petrolätherauszüge von Material B (3500 g Früchte) hinterließen nach dem Abdestillieren des Petroläthers ca. 70 g (2%) dunkelgrünes Rohfett. Beim Wiederaufnehmen mit Petroläther löste sich hier alles wieder auf. Die Prüfung auf Alkaloide und Glykoside fiel negativ aus. Die Lösung des Rohfettes wurde zwecks Entfärbung zunächst mit 30 g Tierkohle behandelt, und da dies nicht zur vollständigen Entfärbung führte, nochmals mit 10 gr. Kohle längere Zeit erhitzt. Die abfiltrierte Kohle, welche nach dem Trocknen 77 g wog, wurde mehrmals mit Petroläther ausgekocht, ohne daß es jedoch gelungen wäre, größere Mengen von Fett zu extrahieren. Ein Teil des auf diese Weise entfärbten Fettes, welches dieselben allgemeinen Eigenschaften, dieselbe Konsistenz und Farbe wie das von Material A erhaltene zeigte, wurde zur Feststellung der wichtigsten Konstanten verwendet.

Säurezahl: I. Bestimmung 45,49; II. Bestimmung 46,65; im Mittel 46,07.

Esterzahl: Hier stieß ich auf dieselben Schwierigkeiten wie bei dem zuerst untersuchten Fett.

Jodzahl: I. Bestimmung 87,76; II. Bestimmung 88,04; im Mittel 87,90.

Die Reichert-Meißlsche und Polenskesche Zahl wurden nach der p. 22 angegebenen Methode und ebenfalls nur einmal ausgeführt.

Reichert-Meißlsche Zahl 1,76.

Polenskesche Zahl 0,65.

Das spezifische Gewicht des Fettes war 0,9402 bei 18°.

Die Refraktometerzahl (im Zeissschen Refraktometer) war bei 40° 41,6. Das Fett zeigte einen schön blauen Dispersionsrand.

Mit dem Rest des Fettes wurde der Versuch erneuert, den kristallinischen Bestandteil, der bei dem zuerst unter-

suchten Fett schon erwähnt wurde, von dem eigentlichen Fette zu trennen. Ein gutes Lösungsmittel für nur einen der beiden Bestandteile ließ sich, wie schon oben bemerkt wurde, nicht finden, und ebensowenig gelang es durch vorsichtige Temperaturerniedrigung, die gewünschte Trennung herbeizuführen. Den besten Erfolg erzielte ich mit kaltem Essigäther, worin das Fett sich sehr leicht löste, die Kristalle dagegen schwer löslich waren. Diese Trennungsmethode wurde öfters wiederholt und so Kristalle isoliert, die ähnlich wie kleine Borsäureschuppen aussahen und sich beim Trocknen zu einem glänzenden Häutchen zusammenlegten. Die so erhaltene Substanz (0,45 g) reinigte ich durch Umkristallisieren aus Essigäther bis zum konstanten Schmelzpunkt von 68°—69°. Beim Erkalten der heißen Essigätherlösung fiel die Substanz in Form von glänzenden Kristallflimmerchen aus. Bei gewöhnlicher Temperatur ist sie löslich in Petroläther, Chloroform, Benzol und Äther, unlöslich in Essigäther, Aceton, Alkohol und Wasser.

Die im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Substanz wurde nach Liebig, wie oben p. 19 angegeben, jedoch ohne Bleichromat-Kaliumbichromatgemisch verbrannt.

Analysen:

1) Aus 0,1130 g Substanz wurden 0,3556 g CO_2 und 0,14695 g H_2O erhalten, was 85,82% C und 14,55% H entspricht.

2) Aus 7,842 mg Substanz wurden 24,683 mg CO_2 und 10,002 mg H_2O erhalten, was 85,84% C und 14,27% H entspricht.

Daraus ergibt sich ein Mittelwert von 85,83% C und 14,41% H.

Es ist dieser Körper ein Kohlenwasserstoff.

Als das geschmolzene Fett, welches durch Destillation im evakuierten Kolben von den letzten Beimischungen des Lösungsmittels befreit worden war, in Eis gestellt wurde, fiel eine zweite, ebenfalls ganz weiße, kristallini-

sche Fraktion aus, die jedoch mit den vorher erhaltenen Kristallen nicht identisch zu sein schien. Auf diese Weise ließ sich aber keine Trennung erzielen. Durch wiederholte Behandlung des Fettes mit heißem 90prozentigem Alkohol erhielt ich Lösungen, die nach dem Filtrieren konzentriert wurden. Beim Erkalten derselben fielen schöne, rein weiße, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus. Nach weiterem Konzentrieren der Lösungen fiel auch festes Fett aus. Durch Auswaschen der Kristalle mit kaltem Petroläther gelang es, dieselben vom Fett ganz zu befreien. Sie verbrannten auf dem Platinblech, ohne einen Rückstand zu hinterlassen und enthielten weder Stickstoff noch Schwefel. Ihr Schmelzpunkt war über 280°. Sie zeigten dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der oben p. 17 beschriebene phytosterinähnliche ungesättigte Alkohol, sowie auch dieselben Reaktionen.

Die Substanz wurde wiederholt aus Essigäther umkristallisiert, bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und durch Analyse folgendes festgestellt:

Analysen:

1) 0,0868 g Substanz lieferten 0,2447 g CO_2 und 0,0797 g H_2O, was 76,88% C und 10,27% H entspricht.

2) 6,357 mg Substanz lieferten 17,843 mg CO_2 und 5,652 mg H_2O, was 76,55% C und 9,95% H entspricht.

Als Mittelwert ergibt sich 76,71% C und 10,11% H.

Es ist anzunehmen, daß man hier den oben erwähnten phytosterinähnlichen ungesättigten Alkohol vor sich hat.

Der in Alkohol lösliche feste Anteil des Fettes war von butterartiger Konsistenz, gelblich weiß und undurchsichtig. Nachdem er vom Lösungsmittel ganz befreit worden war, wurden, soweit die erhaltene Menge es erlaubte, die wichtigsten Konstanten bestimmt und folgende Zahlen erhalten:

Säurezahl: I. Bestimmung 148,6; II. Bestimmung 148,6; III. Bestimmung 148,9; Durchschnittszahl 148,70.

Esterzahl. Auch hier ließen sich keine übereinstimmenden Resultate erhalten.

Jodzahl: I. Bestimmung 84,77; II. Bestimmung 82,90; Durchschnittszahl 83,83.

Spezifisches Gewicht 0,9103 bei 18°.

Die Refraktometerzahl (im Zeissschen Butterrefraktometer) betrug bei 40° 51,2. Hier war wie beim Gesamtfett der blaue Dispersionsrand sehr deutlich. Der Erstarrungspunkt dieses Fettes lag bei ca. 24°.

Bei der Reaktion von Hesse zeigte sich eine rote Zone, beim Umschütteln färbte sich die Schwefelsäure dunkelrot. Bei der Liebermannschen Reaktion war der Ring dunkelrot, nach dem Mischen der beiden Schichten war alles dunkelrot gefärbt. Eine schwach gelbgrüne Färbung wurde bei der Reaktion von Hirschsohn erhalten.

Beim Schmelzen des festen Fettes erhält man ein hellgelbes Oel; ein ganz geringer Teil bleibt ungeschmolzen zurück. Nach einigen Wochen wurde festgestellt, daß dieser unschmelzbare Teil an Volumen zugenommen hatte.

Der in Alkohol nicht lösliche Anteil des Fettes bildete ein gelbes Oel, dessen wichtigste Konstanten bestimmt wurden.

Säurezahl: I. Bestimmung 2,11; II. Bestimmung 2,33; III. Bestimmung 2,24; Mittelwert 2,23.

Die Esterzahl ließ sich ebensowenig wie früher bestimmen.

Jodzahl: I. Bestimmung 92,86; II. Bestimmung 94,37; Mittelwert 93,61.

Reichert-Meißlsche Zahl 3,40, Polenskesche Zahl 0,45. Beide wurden wie oben p. 22 gleichzeitig bestimmt.

Spezifisches Gewicht 0,9213 bei 18°.

Refraktometerzahl (im Zeissschen Butterrefraktometer) bei 25° 71,4. Auch hier war der schön blaue Dispersionsrand deutlich zu sehen.

Bei —5° wurde das Oel zähflüssig.

Die Reaktionen von Hesse, Liebermann und Hirschsohn fielen hier ebenso aus wie bei der vorhergehenden Fraktion, dem festen Fett.

II. Extraktionen mit Äther.

Das vom Petroläther ganz befreite Pulver wurde mit Alkohol und wasserfreiem Äther ca. 24 Stunden lang im Soxhletschen Extraktionsapparat ausgezogen, bis der zuletzt ablaufende Äther nur noch schwach grün gefärbt war. Die vereinigten dunkelrotgrünen Auszüge reagierten schwach sauer, beim Abdestillieren des Äthers reagierten die zuletzt übergehenden Mengen sauer. Die Prüfung der konzentrierten Auszüge auf Alkaloide und Glykoside fiel negativ aus. Der Destillationsrückstand, eine schwarze, klebrige Masse (ca. 5,5 gr. = 0,37%) gab beim Erhitzen sauer reagierende Dämpfe von stechendem Geruch ab. Ein Versuch, diesen sauer reagierenden Anteil aus der mit Wasser gemischten Masse mit Wasserdampf abzudestillieren, mißlang wegen zu starken Schäumens.

Die alsdann vom Wasser befreite Masse wurde mit Äther aufgenommen und diese Lösung mit Wasser ausgeschüttelt. In der wässerigen Lösung ließ sich keine der in Betracht kommenden organischen Säuren nachweisen; der Versuch, mit dem Rest der Säure ein Silbersalz darzustellen, mißlang, weil sich letzteres zersetzte.

Die Ätherauszüge von Material B, ca. 12½ l, waren wie die ersten von dunkelgrüner Farbe, im auffallenden Lichte dunkelrot, und reagierten ebenfalls stark sauer. Die Prüfung auf Alkaloide und Glykoside fiel auch hier negativ aus. Beim Abdestillieren des Äthers reagierten die zuletzt übergehenden Anteile sauer. Der Rückstand,

ca. 22 g (0,62%), zeigte dieselben Eigenschaften wie bei Material A, mit dem Unterschiede, daß sich am Rande der dunkelgrünen Masse deutlich Kristallbüschel ausschieden, was bei Material A nicht beobachtet worden war. Der sauer reagierende Teil des Destillates wurde mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt. Wie bei Material A, so mißlang auch hier ein Versuch, den sauer reagierenden Körper aus dem Destillationsrückstand mit Wasserdampf abzudestillieren. Es wurde deshalb die dunkelgrüne Masse in Äther gelöst, mehrmals mit Natriumcarbonatlösung und zuletzt noch mit reinem Wasser ausgeschüttelt. Die verschiedenen Sodalösungen, sowohl des Destillates, wie die der gelösten Rückstandsmasse wurden vereinigt und vorsichtig erwärmt, um den gelösten Äther zu vertreiben. Nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure wurden sie sodann der Destillation unterworfen. In dem trüben Destillat schwammen einige feste Partikeln, die abfiltriert wurden

Das neutralisierte Filtrat gab folgende Reaktionen:

Mit Eisenchlorid eine gelbrote Färbung.

Mit Silbernitrat eine weiße Fällung; das Silbersalz zersetzte sich aber nach ganz kurzer Zeit.

Kaliumpermanganat wurde entfärbt.

Mit Sublimat entstand kein Niederschlag, auch nicht nach dem Erhitzen.

Mit Bleiacetat fiel ein weißer Niederschlag aus.

Zur Darstellung eines Calciumsalzes wurde das Filtrat mit einem Überschuß von Calciumkarbonat auf dem Wasserbade eingeengt. Nach dem Abfiltrieren wurde das Calciumkarbonat so lange mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das ablaufende Wasser keine Calciumreaktion mehr gab. Zur Prüfung, ob das Calciumkarbonat kein Calciumsalz der Säure mehr enthielt, versetzte ich eine Probe davon mit Salzsäure uud erhielt eine etwas trübe Lösung, welche jedoch an Äther beim Ausschütteln nichts abgab. Die Trübung rührte also nicht von der freien, ätherlöslichen Säure her. Das Filtrat des Calcium-

karbonates wurde, nachdem es längere Zeit vergebens zum Auskristallisieren des Calciumsalzes stehen gelassen worden war, mit den Waschwässern vereinigt und zur Trockene eingedampft. Ich erhielt 0,7 g eines gelblichen Calciumsalzes. Seine wässerige Lösung reagierte alkalisch. Es ist unlöslich in Weingeist, Äther, Aceton, Essigäther und Chloroform. Das Calciumsalz ist nicht kristallinisch und läßt sich aus seiner wässerigen Lösung durch Alkohol bei einer bestimmten Konzentration als eine gallertige Masse abscheiden, sonst bleibt es gelöst. Eine solche alkohol-wässerige Lösung digerierte ich zwecks Entfärbung zweimal mit Tierkohle am Rückflußkühler und dampfte die klar filtrierte, farblose Lösung zur Trockene ein. Das so, unter großen Verlusten, gereinigte Calciumsalz war fast rein weiß. Nach dem Trocknen bei 110° bis zur Gewichtskonstanz, wobei der Stich ins Gelbliche zunahm, wurden in der p. 19 angegebenen Art unter Zusatz von Kaliumbichromat und Bleichromat Elementaranalysen ausgeführt.

Analysen:

1) 0,0939 g Substanz lieferten 0,0904 g CO_2 und 0,0417 g H_2O = 26,26% C und 4,97% H.

2) 11,209 mg Substanz lieferten 11,058 mg CO_2 und 4,485 mg H_2O = 26,90% C und 4,48% H.

Im Mittel gefunden 26,58% C und 4,72% H.

Zur Feststellung des Metallgehaltes wurde das bei 110° getrocknete Salz verascht und das Calcium als Sulfat bestimmt.[49])

1) 0,1032 g Calciumsalz gaben 0,0798 g $CaSO_4$ entsprechend 0,023496 g Ca oder 22,77% Ca.

2) 0,0904 g Calciumsalz gaben 0,0710 g $CaSO_4$ entsprechend 0,020905 g Ca oder 23,12% Ca.

Es wurde im Mittel 22,94 % Ca in dem Salze festgestellt.

Das Salz hätte demnach ungefähr folgende elementare Zusammensetzung:

26,58 % C, 4,72 % H, 45,76 % O und 22,94 % Ca.

Die festen Partikeln des Destillates, die auf dem Filter zurückgeblieben waren, wurden nach dem Auswaschen mit Wasser in Äther gelöst. Die sauer reagierende Lösung hinterließ beim Verdunsten einen ganz geringen kristallinischen Rückstand (0,12 g). Diesen nahm ich mit Alkohol auf, reinigte die Lösung durch Kochen nach Zusatz von etwas Tierkohle und erhielt nach dem Filtrieren beim Verdunsten einen schön weißen Rückstand. Diese Säure wurde durch Umkristallisieren aus Äther weiter gereinigt. Sie war ferner löslich in Chloroform, Essigäther und Aceton. Ihr Schmelzpunkt lag bei 56°. Nach der p. 18 angegebenen Methode wurde nachgewiesen, daß die Säure Brom addiert. Zu einer genaueren Untersuchung reichte die Substanz nicht aus.

Jedenfalls ist keine dieser beiden Säuren mit der von Terreil[21]) in den Früchten von Phytolacca Kaempferi und von Phytolacca decandra isolierten Säure identisch. Nicht ausgeschlossen ist es, daß die eine der beiden Säuren die von Balland[24]) in den Früchten von Phytolacca dioica gefundene — jedoch nicht näher untersuchte — flüchtige Säure ist.

Die nach dem Ausschütteln mit Natriumkarbonatlösung restierende ätherische Lösung wurde mit Natrium sulfuricum siccum entwässert und nach Zusatz von 8 g Kohle durch Auskochen entfärbt. Beim Abdestillieren des Filtrates blieb eine geringe Menge (0,16 g) einer weißen Substanz zurück, die sich aus Äther in Form von schön weißen Nadeln umkristallisieren ließ. Sie verbrannte auf dem Platinblech, ohne einen Rückstand zu hinter-

lassen, und enthielt weder Stickstoff noch Schwefel. Ihr Schmelzpunkt war über 280°. Die Substanz zeigte ferner dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie der oben p. 17 beschriebene phytosterinähnliche ungesättigte Alkohol und gab auch dieselben Reaktionen.

Mit der bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz wurden, wie oben p. 19, Elementaranalysen ausgeführt.

Analysen:

1) 0,0863 g Substanz gaben 0,2437 g CO_2 und 0,0829 g H_2O = 77,02% C und 10,75% H.

2) 5,363 mg Substanz gaben 15,187 mg CO_2 und 5,145 mg H_2O = 77,23% C und 10,73% H.

Durchschnittswert: 77,12% C und 10,74% H.

Man hatte also hier wieder den phytosterinähnlichen, ungesättigten Alkohol erhalten.

III. Extraktionen mit Chloroform.

Das vom Äther ganz befreite Pulver (Material A) wurde mit Wasser und alkoholfreiem Chloroform im Soxhletapparat mehrere Stunden lang extrahiert und sodann noch perkoliert, bis das Chloroform beinahe farblos ablief.

Die dunkelgrünen, neutral reagierenden Auszüge wurden auf Alkaloide und Glykoside geprüft. Die Prüfung auf Glykoside verlief negativ. Bei der Prüfung auf Alkaloide, welche mit der Hauptmenge in der oben p. 16 angegebenen Art angestellt wurde, erhielt ich mit Jodjodkalium einen schwachen Niederschlag, mit Phosphormolybdänsäure eine leichte Trübung, mit Kaliumwismutjodid eine Trübung, mit Mayers Reagens nichts. Gerbsäure und Pikrinsäure ergaben eine Trübung. Es gelang mir jedoch weder durch Ausschütteln mit salzsäurehaltigem, noch auch mit schwefelsäure- sowie essigsäurehaltigem

Wasser, irgend welche in Betracht kommende Mengen zu isolieren. Es konnte nur noch die Prüfung des Rückstandes gegenüber roher und reiner konzentrierter Schwefelsäure vorgenommen werden; in beiden Fällen erhielt ich keine Färbung. Mit molybdänsaurem Ammonium und konzentrierter Schwefelsäure zeigte sich eine Blaufärbung.

Beim Eindampfen der dunkelgrünen, neutral reagierenden Auszüge vom Material B erhielt ich 6,5 g Rückstand (0,18 %). Eine Prüfung auf Alkaloide und Glykoside fiel negativ aus. Nur mit Jodjodkalium erhielt ich eine leichte Trübung.

Der Rückstand bildete eine dunkelgrüne, unangenehm riechende, elastische, klebrige Masse, die weder in Petroläther noch in Alkohol noch in Alkalilauge löslich war. Wegen der Unlöslichkeit in Alkohol kann es sich wohl nicht um ein Harz handeln. Der Rückstand wurde mit Chloroform wieder aufgenommen und ging leider bei dem Versuch, ihn mit Kohle zu reinigen, verloren.

IV. Extraktionen mit Alkohol.

Auszüge mit 90prozentigem Alkohol.

Die von Cloroform ganz befreite Droge wurde fünfmal mit Alkohol von 90 % je 6 Stunden ausgekocht. Nach dem vierten und fünften Auszuge wurde das Material jedesmal ganz ausgepreßt. Der fünfte Auszug, der nur noch hellgelb bis grün gefärbt war, gab nach dem Konzentrieren nur noch eine ganz schwache Fällung mit Äther.

Die vereinigten Auszüge waren von dunkel rotbrauner Farbe und von stark saurer Reaktion. Bei längerem Stehen setzten sie sehr wenig ab und wurden nach einiger Zeit wieder filtriert. Der Filtrationsrückstand

löste sich teilweise in Wasser, schwer in Weingeist und zwar um so schwerer, je stärker der Weingeist war. Er gab keine Gerbsäurereaktionen und reduzierte auch keine Fehlingsche Lösung. Seine wässerige Lösung schäumte nicht, beim Kochen derselben mit Salzsäure wurde nichts abgespalten. Die wässerige Lösung gab auch keine Alkaloidreaktionen.

Die alkoholischen Auszüge wurden durch Destillation vom Alkohol befreit; ich erhielt ein neutral reagierendes Destillat und als Rückstand eine dunkelbraune, klebrige Masse. Eine wässerige Lösung derselben reagierte stark sauer und gab nach dem Alkalischmachen mit Fehlingscher Lösung eine ganz schwache Reduktion. Ein Teil der wässerigen Lösung wurde auf einen Alkaloidgehalt geprüft. Der Äther, mit dem die mit Natronlauge alkalisch gemachte wässerige Lösung ausgeschüttelt wurde, hinterließ beim Verdunsten nur einen ganz minimalen kristallinischen Rückstand, welcher in essigsäurehaltigem Wasser gelöst mit folgenden Reagenzien Fällungen gab: mit Jodjodkalium, Wismutjodid-Jodkalium, Phosphormolybdänsäure, Mayers Reagens und Pikrinsäure. Mit Gerbsäure trat keine Fällung ein.

Auf Zusatz von Eisenchlorid nahm die wässerige Lösung eine grünliche Färbung an, die auf Zusatz von Natronlauge in rot überging. Mit frischem Eiweiß erhielt ich keine deutliche Fällung, ebensowenig mit Ammoniumvanadinat und anderen Gerbsäurefällungsmitteln. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Hautpulver ließ sich dieser eisengrünende Körper entfernen. Es handelt sich hier wohl um eine eisengrünende Gerbsäure.

Chlorogensäure, welche mit Eisenchlorid eine ähnliche Reaktion gibt, ließ sich nach den von Gorter[50]) und Charaux[51]) angegebenen Methoden nicht nachweisen. Ebensowenig war diese Säure in den Phytolaccafrüchten selbst zu finden. Beim Kochen der gepulverten Früchte mit Salzsäure — zum Nachweis der Chlorogensäure — färbte sich die Flüssigkeit intensiv rot; dieser Farbstoff

haftete nach dem Filtrieren fest an dem Filtrierpapier. Mit Chloroform, Benzol und Äther ließ er sich nicht ausschütteln. In Essigäther ging er nur zum Teil, in Amylalkohol ganz und zwar mit schön violettroter Farbe über. Durch Alkalien schlägt die rote Farbe der Flüssigkeit in grün um. Beim Abdampfen der Amylalkohollösung blieb ein dunkelrotbrauner Rückstand zurück, der in Alkohol und Essigäther mit roter Farbe löslich war, sich aber nach einigem Stehen verfärbte.

Reinigung des Saponins.

Die wässerige Lösung des Rückstandes der alkoholischen Auszüge, welche beim Schütteln stark schäumte, wurde sodann auf Saponin untersucht. Nachdem durch Vorversuche festgestellt worden war, daß mit Ausnahme der Magnesia- und Bleimethode die anderen in der Pflanzenuntersuchung von L. Rosenthaler angegebenen Methoden für den vorliegenden Fall nicht anwendbar sind, wurde mit einem Teil der genannten wässerigen Lösung die Bleimethode durchgeführt. Die mit Bleiacetat versetzte wässerige Lösung blieb zuerst hell, trübte sich allmählich, und erst nach einigen Tagen hatte sich ein geringer Niederschlag abgesetzt. Die Abtrennung desselben machte sehr große Schwierigkeiten; nur mit Hilfe des Pukallschen Filtrierverfahrens gelang es, ein klares Filtrat zu erhalten. Der Bleiacetatniederschlag wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und der Überschuß der Schwefelsäure mit Baryumkarbonat entfernt. Die so erhaltene Lösung des Niederschlags, frei von Blei, Schwefelsäure und Baryum, schäumte beim Schütteln. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure entstand ein Niederschlag, dessen Filtrat Fehlingsche Lösung reduzierte. Beim Abdampfen der Lösung zur Trockene blieb ein dunkelbrauner Rückstand, der auf konzentrierte Schwefelsäure gebracht nach einiger Zeit die für Saponin charakteristische Violettfärbung erzeugte. Der mit Spiritus abso-

lutus aufgenommene Rückstand gab mit Äther eine weiße Fällung von Saponin, dessen Lösung neutral reagierte. Es war durch Bleiacetat nicht, wie zu erwarten gewesen, ein saures Saponin, sondern ein neutrales Saponin ausgefallen.

Das Filtrat des Bleiacetatniederschlages nebst den konzentrierten Waschwässern wurde mit Bleiessig im Überschuß versetzt. Es fiel nur ein verhältnismässig geringer Niederschlag aus, in dem sich nach der gleichen Behandlung wie bei dem Bleiacetatniederschlag neutrales Saponin nachweisen ließ. Ein großer Teil des Saponins befand sich im Bleiessigfiltrat. Also ist die Bleimethode auch hier nicht anwendbar. Das allmähliche Auftreten des Bleiacetatniederschlages ist wohl auf eine Zersetzung durch die frei werdende Säure zurückzuführen.

Da nicht nur das im Bleiacetatniederschlag enthaltene Saponin, sondern auch die Saponine des Bleiessigniederschlages und des Bleiessigfiltrates neutral reagierten, und sowohl nach Aussehen wie Eigenschaften identisch zu sein schienen, so ist hier das Vorhandensein eines sauren Saponins, das man wegen der sauren Reaktion der alkoholischen Auszüge hätte vermuten können, ausgeschlossen.

Augsberger glaubte, da er sowohl mit Bleiacetat als auch mit Bleiessig Fällungen erhielt, zwei Saponine gefunden zu haben. Er reinigte die beiden Produkte mit Hilfe der Magnesiamethode, hat aber dieselben nicht mehr näher untersuchen können.

Eine Reihe von Versuchen, das in dem Rückstand der alkoholischen Auszüge sich befindende Saponin durch Extraktion mit verschiedenen Lösungsmitteln oder durch fraktionierte Fällung aus verschiedenen Medien zu reinigen, scheiterte. Auch durch Extrahieren mit absolutem Alkohol konnte eine gute Reinigung nicht erzielt werden. Ebenso erfolglos war das Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Chloroform und Essigäther. Mit Äther konnte wenigstens ein Teil der die saure Reaktion verursachenden Körper ausgeschüttelt werden.

Zu diesem Zwecke wurden die vom Alkohol befreiten 90prozentigen Auszüge mit Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt. Nach zehnmaligem Ausschütteln reagierte der abgelassene Äther neutral. Die gesammelten Äthermengen wurden mit Natrium sulfuricum siccum entwässert und der Destillation unterworfen. Die Hauptmengen des abdestillierenden Äthers waren neutral, nur die zuletzt übergehenden Mengen reagierten sauer. Diese wurden ebenso wie der mit Äther aufgenommene Destillationsrückstand mit Natriumkarbonatlösung ausgeschüttelt. Die vereinigten Sodalösungen wurden nach dem Ansäuern mit Phosphorsäure der Destillation unterworfen. Wie bei den Ätherauszügen schwammen auch hier in dem trüben Destillat einige feste Partikeln, die nach dem Abfiltrieren sich als dieselbe Säure erwiesen, die dort (p. 32) gefunden worden war. Sie zeigte dieselbe Kristallform, dieselben Löslichkeitsverhältnisse, schmolz bei 56° und addierte Brom.

Das Filtrat des Destillates erwies sich als die Säure, von der das Calciumsalz dargestellt worden war. Das neutralisierte Filtrat gab genau dieselben Reaktionen. Zur Darstellung eines Salzes reichte die Menge der Säure jedoch nicht aus.

Die nach dem Ausschütteln mit Äther restierende wässerige Lösung der 90prozentigen Auszüge wurde, nachdem sie durch Erwärmen von dem gelösten Äther befreit worden war, mit Magnesia wie folgt behandelt.

Die mit gebrannter Magnesia zu einem Brei angerührte Flüssigkeit wurde zusammen mit einer kleinen Schale, die etwas verdünnte Salzsäure enthielt, unter eine große Exsikkatorglocke gebracht. Es war nämlich bei einem Vorversuche beobachtet worden, daß beim Zusammenbringen der Flüssigkeit mit Magnesia ein deutlicher Ammoniakgeruch auftrat, und daß feuchtes Kurkumapapier gebräunt wurde. Ferner lieferte ein kleiner Teil der Magnesiamischung bei der Destillation ein Destillat, das mit Nesslerschem Reagens den charakteristischen

braunen Niederschlag gab. Nach dem Durchschütteln des Destillates mit Quecksilberoxyd gab das Filtrat diese Reaktion nicht mehr. Es läßt dies vermuten, daß es sich hier nur um Ammoniak handelt. Nach 8 Tagen wurde die Schale mit der Salzsäure zur Trockene eingedampft, wobei ein kristallinisches weißes Salz zurückblieb, das in Alkohol nur sehr wenig löslich war[52]). Um mir darüber Gewißheit zu verschaffen, ob es sich in diesem Falle nur um eine Ammoniakverbindung oder auch um Aminverbindungen handle, versetzte ich die wässerige Lösung des Salzes mit Platinchlorid. Es fiel ein in Wasser schwerlöslicher, in Weingeist unlöslicher gelber kristallinischer Niederschlag aus, der die Form von regulären Oktaëdern hatte. Ebenso war der mit Magnesiumacetat und Natriumphosphat sich bildende kristallinische Niederschlag mit Ammonium-Magnesiumphosphat isomorph.[53]) Das Platindoppelsalz, welches gut ausgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet worden war, wurde im Platintiegel geglüht und das zurückbleibende Platin gewogen; 0,15116 g des Doppelsalzes hinterließen 0,0651 g Platin (dieselbe Menge Ammoniumplatinchlorid enthält 0,0664 g Platin). Es wurde statt 43,96% Platin 43,07% Platin gefunden, was allerdings ein Vorhandensein von Alkylamin nicht ausschließt; z. B. enthält Monomethylamindoppelsalz 41,35% Platin.

Die Magnesiamischung wurde zur Trockene eingedampft, ganz fein gepulvert, nochmals mit Wasser angerieben und wieder zur Trockene eingedampft. Das so erhaltene Magnesiumsaponin war ein gelbliches Pulver, welches mit absolutem Weingeist am Rückflußkühler ausgekocht wurde, bis die heiß abfiltrierte gelbgrüne Lösung beim Erkalten keinen Niederschlag mehr bildete. Die Niederschläge sahen fast weiß aus und waren bei jedem erneuten Auszuge geringer. Mit Fehlingscher Lösung zeigten sie alle eine ganz minimale Reduktion, d. h. die klar blau bleibende Lösung setzte nach einiger Zeit einen geringen braunrötlichen Niederschlag ab. Die von den

Niederschlägen der 6 Auszüge abdekantierten Flüssigkeiten wurden vereinigt und auf die Hälfte konzentriert. Beim Erkalten fiel ebenfalls Saponin aus, welches dieselbe Erscheinung mit Fehlingscher Lösung zeigte wie die anderen Niederschläge.

Die geringe Abscheidung aus der Fehlingschen Lösung, z. T. wohl aus rotem Kupferoxydul bestehend, ist nicht auf reduzierenden Zucker, welcher von der Zersetzung des Saponins durch die alkalische Kupferlösung herrühren würde, zurückzuführen; denn nach dem Abfiltrieren der Abscheidung findet bei weiterem Kochen keine Reduktion mehr statt. Dies würde eine weitere Zersetzung des Saponins anzeigen.

Nach Aufnehmen des Saponins mit Methylalkohol, worin es sich leicht löst, und Ausfällen mit Äther tritt die Reduktionserscheinung noch auf.

Nachdem durch Versuche festgestellt worden war, daß bei Gegenwart von Saponin in größerer Menge Traubenzucker in normaler Weise durch Hefe vergoren wird, d. h. daß Saponin kein Hefegift ist, wurde der Versuch gemacht, das oben erhaltene Saponin durch Gärung von dem reduzierenden Anteil zu befreien, jedoch ohne Resultat.

Die wässerige Lösung des Saponins, welche, nebenbei bemerkt, neutral reagiert, war noch stark gefärbt. Ein Ausschütteln derselben mit Chloroform, Äther, Benzol oder Essigäther war erfolglos. Ebensowenig ließ sich das Saponin durch Auskochen mit Aceton oder einem Gemisch zu gleichen Teilen von Spiritus absolutus und Chloroform entfärben. Nur durch Behandeln mit Kohle*) gelangte man zum Ziel, und wie aus Vorversuchen festgestellt wurde, am besten und ohne allzugroßen Verlust durch Auskochen mit ca. 45% Kohle.

*) Hierfür wurde Entfärbungskohle der Staßfurter Chemischen Fabrik vorm. Vorster & Grüneberg gebraucht, da sie die besten Resultate lieferte.

Die vereinigten Niederschläge der fünf ersten Auszüge (ca. 30 g) wurden in ca. 500 g reinem Methylalkohol gelöst und nach Zusatz von 14 g Kohle 4—5 Stunden am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Abfiltrieren wurden Kohle und Filter zweimal mit Methylalkohol ausgekocht und die erhaltenen klaren gelben Filtrate vereinigt. Nach dem Konzentrieren auf ca. 200 ccm wurden sie langsam in Äther, welcher während dieser Zeit in kreisender Bewegung gehalten wurde, hineingegossen und durch weiteren Zusatz von Äther die Fällung vervollständigt. Auf dem Filter wurde das rein weiße Saponin noch mit Äther ausgewaschen und so nach dem Trocknen fast rein weißes Saponin erhalten. Diese Ätherfällungen wurden so oft wiederholt, bis nach dem Abdestillieren des Filtrates (Gemisch von Äther und Methylalkohol) nichts mehr zurückblieb. Die aus den Filtraten der ersten Fällungen erhaltenen Rückstände bestanden aus Magnesia, etwas Saponin und Verunreinigungen.

Die ganzen Stücke dieses Saponines sowie das aus ihnen bereitete Pulver waren rein weiß.

Dasselbe Reinigungsverfahren wurde bei dem Niederschlag angewandt, der beim Konzentrieren der vereinigten überstehenden Flüssigkeiten der 6 Auszüge erhalten worden war, und auf diese Weise ein rein weißes Saponin gewonnen, das mit dem ersten identisch ist.

Durch Ausziehen der Magnesiaverbindung mit 90prozentigem Alkohol wurden noch kleinere weniger reine Mengen von Saponin erhalten, deren wässerige Lösung alkalisch reagierte, d. h. magnesiumhaltig war. Es war dasselbe Saponin wie das mit absolutem Weingeist extrahierte.

Eigenschaften des Phytolacca-Saponins.

Das Saponin, welches wie oben gesagt, rein weiß und amorph ist, zeigt starke Hygroskopität; beim Erhitzen auf 120° bekommt es einen ganz minimalen Stich ins Gelbliche. In Wasser ist es leicht löslich, ebenso in Methyl-

alkohol und Weingeist, weniger leicht in Spiritus absolutus. In Amylalkohol ist es schwerlöslich. Unlöslich ist es in Aceton, Äther, Benzol, Chloroform, Essigäther*), Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff und Petroläther.

Dieses Saponin besitzt auch die meisten der sonst den Körpern dieser Gruppe zukommenden Eigenschaften. Seine wässerige Lösung gibt beim Schütteln einen starken und lange bestehenbleibenden Schaum. Sie besitzt das Vermögen, Kohle, Bleisulfid u. dgl. in Suspension zu halten, sodaß ein Abtrennen durch Filtration die größten Schwierigkeiten bietet. Diese Eigenschaft des Saponins ist es, welche die Reinigung so außerordentlich erschwert. Seine wässerige Lösung ist ferner imstande, Terpentinöl zu emulgieren und Quecksilber zu töten. Die Polarisationsebene wird durch die wässerige Lösung des Saponins nach rechts gedreht. Diese Eigenschaft der optischen Aktivität bei Saponinen wurde lediglich dem Gehalte an gebundenen Zuckern zugeschrieben[54]), bis es Rosenthaler und Ström[55]) gelang, ein zuckerfreies, rechtsdrehendes Sapogenin darzustellen.

Auf dem Platinblech erhitzt, hinterläßt dieses Saponin eine schwer verbrennliche Kohle, die bei weiterem Erhitzen allmählich unter Zurücklassung von wenig Asche verbrennt. Quantitative Bestimmungen derselben ergaben, daß das Saponin ca. 2,5% Asche enthält.

Die Lassaignesche Probe mit Kalium zeigte, daß dem Saponin noch Spuren von Stickstoff anhaften.

---

*) Frau Ducher (siehe p. 9) hat das Saponin aus den Phytolaccafrüchten mit Essigäther ausgezogen und festgestellt, daß dasselbe in absolutem Alkohol unlöslich ist. Diese Angaben kann ich nicht bestätigen, da das von mir gereinigte Saponin in Essigäther unlöslich ist; in absolutem Alkohol ist es, wenn auch nicht sehr leicht, so doch, besonders in der Hitze, gut löslich. Von mir vorgenommene Extraktionen der Früchte mit reinem Essigäther und äthylalkoholhaltigem Essigäther zeigten, daß das Saponin mit diesen Lösungsmitteln nicht extrahiert wird.

Reaktionen des Phytolacca-Saponins.

Seine wässerige, neutral-reagierende Lösung gab folgende Reaktionen:

Mit Fehlingscher Lösung und ammoniakalischer Silbernitratlösung eine ganz minimale Reduktion.

Eisenchloridhaltige Ferricyankaliumlösung wurde zu Berlinerblau reduziert.

Nach dem Kochen mit Quecksilberchloridlösung schied sich beim Erkalten durch Reduktion gebildetes Kalomel aus.

Permanganatlösung wurde sowohl in saurer als in alkalischer Lösung reduziert.

Beim Erhitzen mit Nesslers Reagens (Reaktion von Vamvaka) färbte sich die Flüssigkeit zunächst gelb, dann unter Trübung gräulich; es schied sich alsdann ein grauer Niederschlag ab.

Goldchloridlösung wurde nicht reduziert.

Mit Eisenchloridlösung versetzt, blieb die Saponinlösung in der Kälte klar, beim Erwärmen färbte sie sich unter Trübung rötlich.

Mit Millons Reagens gab die Saponinlösung in der Kälte eine Trübung, die sich beim Erwärmen löste.

Brom wurde von der Lösung nicht absorbiert.

Mit den Lösungen von Kupfersulfat, Ferro- und Ferricyankalium, Ferrosulfat, neutralem und basischem essigsaurem Blei, Baryumhydroxyd, Natriumhydroxyd, Ammoniak und Kobaltnitrat zeigte die Saponinlösung keine Reaktion.

In Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,19 löst sich das Saponin in der Kälte klar auf; beim Erwärmen tritt Trübung ein.

Ebenfalls klar löst sich das Saponin in Phosphorsäure auf; beim Erwärmen entsteht hier jedoch keine Trübung.

Konzentrierte Salpetersäure löst das Saponin ohne Farbe auf, beim Erwärmen der Lösung tritt Gelbfärbung ein.

Auf konzentrierte Schwefelsäure gestreut, umgeben sich die Teilchen des Saponins mit gelbroten Höfen, von denen gelbrote Strahlen ausgehen. Die Flüssigkeit färbt sich allmählich schön violett. Nimmt man diese Reaktion im Reagensglase vor, so erhält man eine schön fluoreszierende gelbrote Flüssigkeit. Die Fluoreszenz nimmt mit dem allmählichen Rotviolettwerden der Flüssigkeit zu. Nach dem Verdünnen mit konzentrierter Schwefelsäure zeigt die Flüssigkeit einen Absorptionsstreifen im Grün des Spektrums.

Permanganathaltige konzentrierte Schwefelsäure wird durch das Saponin rötlich gefärbt. Die Flüssigkeit wird allmählich hochrot und verblaßt bei längerem Stehen.

Bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure, die mit Ammoniumvanadinat versetzt ist, erfolgt eine immer intensiver werdende Grünfärbung der Flüssigkeit.

Mit molybdänsaurem Ammonium versetzte konzentrierte Schwefelsäure wurde durch das Saponin nach einiger Zeit dunkelblau gefärbt.

Bei der Anwendung von Schwefelsäure, die mit seleniger Säure, Chromsäure, Titansäure oder wolframsaurem Ammonium versetzt war, traten keine besonders charakteristischen oder von der oben beschriebenen Reaktion mit reiner konzentrierter Schwefelsäure wesentlich abweichenden Reaktionen ein.

Löst man etwas Saponin in Essigsäureanhydrid unter Erwärmen auf, und gibt man zu der erkalteten, trüben Lösung 1 bis 2 Tropfen reine konzentrierte Schwefelsäure, so erhält man eine intensiv violette, fluoreszierende Lösung, die allmählich blau und nach einiger Zeit grün wird, wobei die Fluoreszenz abnimmt und endlich verschwindet. Von den mir zur Verfügung stehenden Saponinen gab nur das aus der Guayakrinde gewonnene diese Reaktion. Dieselbe trat nicht ein bei Anwendung von Gypsophila-, Quillaja- und Sapindus-Saponin (von Sapindus Rarak D. C.).

Derivate des Phytolacca-Saponins.

Eine Acetylierung des Phytolacca-Saponins wurde nach Liebermann und Hörmann [56]) wie folgt vorgenommen.

3 g Saponin wurden mit 3 g entwässertem Natriumacetat und 18 g Essigsäureanhydrid in ein trockenes Kölbchen gegeben und die Mischung ca. 8 Stunden auf dem Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Beim Erkalten erstarrte das Ganze zu einer gelblichen Masse, die mit heißem Wasser aufgenommen wurde. Der dabei sich ausscheidende gelb gefärbte Ester wurde von den Hauptmengen der überschüssigen Säure durch Auswaschen mit heißem Wasser befreit. Sodann wurde der Ester in Äther gelöst und diese Lösung zuerst mit sodahaltigem Wasser, dann noch mit reinem Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgeschüttelt, was mit großer Vorsicht geschehen mußte, um eine Emulsionsbildung zu vermeiden. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb ein amorpher Körper zurück, der durch wiederholtes Auskochen seiner alkoholischen Lösung mit Kohle am Rückflußkühler möglichst entfärbt wurde.

Zur weiteren Reinigung der Acetylverbindung wurde dieselbe aus ihrer Lösung in Eisessig durch Wasser gefällt und bis zur vollständigen Entfernung der Essigsäure ausgewaschen. Der auf diese Weise gereinigte Körper ist amorph, von fast rein weißer Farbe und ist in Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigäther, Eisessig und Methylalkohol leicht löslich, schwerer löslich in Äthylalkohol, unlöslich in Wasser, Sodalösung und Ammoniak.

Auf konzentrierte Schwefelsäure gestreut, umgeben sich die Teilchen des Acetylderivates mit gelben Höfen, die allmählich gelbrot werden; nach einiger Zeit färbt sich die ganze Flüssigkeit intensiv violett.

Zur Darstellung eines Benzoylderivates wurden nach Goldschmiedt und Hemmelmayr [57]) 3 g Saponin mit 3 g benzoesaurem Natrium und 15 g Benzoesäureanhydrid

ca. 3 Stunden am Rückflußkühler im Ölbade bis auf 160° erhitzt. Die nach dem Erkalten erstarrte dunkelbraune Masse wurde mit einem Gemisch von Wasser und Äther in Lösung gebracht und der in Äther gelöste Ester durch Ausschütteln zuerst mit Sodalösung, dann noch mit reinem Wasser von der überschüssigen Säure ganz befreit, wobei ein harziger Bestandteil sich ausschied.

Nach dem Abdestillieren des Äthers erhielt ich einen gelben amorphen Rückstand, der nach dem Auflösen in Alkohol ebenfalls durch wiederholtes Erhitzen mit Kohle am Rückflußkühler möglichst entfärbt wurde. Durch Eingießen der alkoholischen Lösung des Derivates in salzsäurehaltiges Wasser und Auswaschen des Niederschlages bis zur Säurefreiheit wurde dasselbe weiter gereinigt. Das erhaltene amorphe Produkt war schwach gelblich gefärbt und war in Aceton, Chloroform, Essigäther, Eisessig und Methylalkohol leicht löslich, schwerer löslich in Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser, Sodalösung und Ammoniak.

Mit konzentrierter Schwefelsäure zusammengebracht, umgaben sich die Teilchen des Benzoylderivates mit gelbroten Höfen; die Flüssigkeit färbte sich allmählich intensiv violett.

Auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Schaer versuchte ich es auch, das Cholesterid des Saponins nach der von Windaus[58]) angegebenen Methode darzustellen; es gelang dies weder mit Cholesterin noch mit Iso-Cholesterin. Nach dem Konzentrieren der gemischten alkoholischen Lösungen fiel beim Abkühlen reines Cholesterin bezw. Iso-Cholesterin aus, was nach dem Auswaschen und Trocknen noch durch Bestimmung des Schmelzpunktes kontrolliert wurde.

Quantitative Saponinbestimmung.

9,7 g der mit Petroläther, Äther und Chloroform ausgezogenen Früchte (Material B) — einer Menge von 10 g unbehandelter Früchte entsprechend — wurden mit

90 prozentigem Alkohol so oft ausgekocht, bis alles Saponin in Lösung gegangen war. Beim Abdampfen der Alkoholmengen blieben 3,93 g einer dunkelbraunen Masse zurück, aus deren methylalkoholischer Lösung das Saponin mit Äther quantitativ gefällt wurde. Die so erhaltenen 3,23 g Rohsaponin wurden in Wasser gelöst und mit gebrannter Magnesia zur Trockene eingedampft. Mit 90-prozentigem Weingeist wurde aus der Magnesiaverbindung das Saponin quantitativ extrahiert und nach dem Abdestillieren des Alkohols bei 110° getrocknet. Auf diese Weise wurden 2,35 g eines gelbbräunlichen Saponins erhalten, welches 9,58% Asche enthielt.

Die Phytolaccafrüchte enthalten somit ca. 21,25% Saponin.

Spaltung des Phytolacca-Saponins.

Eine Lösung von 10 g gereinigten Saponins wurde mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, bis der Gehalt an letzterer 3% betrug. Die Mischung wurde so lange auf dem Dampfbade erhitzt, bis eine Probe der Flüssigkeit bei weiterem Erhitzen keine Abscheidung von Prosapogenin mehr gab. Der erhaltene Niederschlag wurde durch Auswaschen von der Schwefelsäure ganz befreit und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand, 6,1 g (61%) eines weißen, amorphen Pulvers, wurde mit absolutem Weingeist aufgenommen; aus der mit Tierkohle entfärbten Lösung schied sich beim Eindunsten ein weißes Prosapogenin in Form kleiner Kügelchen ab.

Die Zucker.

Das Filtrat des Prosapogenins nebst den Waschwässern, soweit diese zuckerhaltig waren, wurden vereinigt und mit Baryumkarbonat von der Schwefelsäure befreit. Das klare Filtrat wurde der Vakuumdestillation unterworfen, der Rückstand mit Weingeist aufgenommen und filtriert; nach dem Abdampfen zur Trockene blieben

4,2 g einer rotbraunen zuckerhaltigen Masse zurück. Ein Teil davon wurde in Alkohol aufgelöst und durch Behandeln mit Tierkohle aufgehellt. Die Lösung drehte das polarisierte Licht schwach nach rechts.

In Wasser ist der Zucker leicht löslich und reduziert stark Fehlingsche Lösung. Nur eine ganz minimale Gärung konnte beobachtet werden.

Folgende Zucker ließen sich nachweisen:

I. Laevulose.

Zuckerlösung wurde mit der gleichen Menge 25-prozentiger Salzsäure versetzt und eine Messerspitze Resorcin zugegeben. Durch Einstellen in ein siedendes Wasserbad färbte sich die Flüssigkeit bald rot und setzte einen dunklen, in Alkohol mit schön roter Farbe löslichen Niederschlag ab (Seliwanoffsche Probe)[59]).

Wurde Zuckerlösung mit gleichen Teilen rauchender Salzsäure und etwas Vanillin im siedenden Wasserbade erwärmt, so trat alsbald eine Rosafärbung ein.[60])

Ein wenig Zucker mit 10 ccm rauchender Salzsäure und 5 ccm Sesamöl geschüttelt, rief nach leichtem Erwärmen eine rote Färbung der wässerigen Schicht der Flüssigkeit hervor.*)

Ferner reduzierte die Zuckerlösung in der Kälte innerhalb 24 Stunden die glykokollhaltige Kupferhydroxydlösung von Pieraerts.**)

Das Vorhandensein von Laevulose stand in direktem Widerspruch mit der beobachteten ganz minimalen Gärbarkeit der Zuckerlösung. Herr Prof. Rosenthaler machte

*) Prof. Rosenthalers unveröffentlichte Mitteilung.

**) Dieses Reagens wird wie folgt dargestellt: Zu einer Lösung von 12 g Glykokoll in heißem Wasser fügt man allmählich 6 g reinstes Kupferhydroxyd, erwärmt etwa 15 Minuten im Wasserbad bis zur völligen Lösung, kühlt auf 60° ab, rührt nun erst 60 g fein gepulverte Pottasche hinzu, füllt zu 1 Liter auf und filtriert. Dieses dunkelblaue, sehr haltbare Reagens wird nur durch Fruktose schon in der Kälte stark reduziert, während andere Zuckerarten, auch Pentosen, erst oberhalb 40° einwirken. Zeitschrift für analyt. Chemie 50 (1911), p. 770.

mich nun darauf aufmerksam, daß ein Gehalt der Lösung an Baryumkarbonat die Gärung verhindern könne. In der Tat erhielt ich nach Entfernung des Baryumsalzes durch Natriumphosphat eine stark gärbare Flüssigkeit.

II. Galaktose.

1 g Zucker wurde mit 12 ccm Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,15 in ein Becherglas von 60 mm Bodendurchmesser gebracht. Die Flüssigkeit wurde sodann auf dem Wasserbade unter Umrühren auf ein Drittel ihres Volumens eingedampft und am folgenden Morgen mit 2 ccm Wasser zerrührt. Nach 24 Stunden wurde abfiltriert, ausgewaschen und bei 100° getrocknet.[61]) Das Oxydationsprodukt schmolz bei 224°—225°.[62]) Zur weiteren Charakterisierung der Schleimsäure stellte ich durch Eindampfen derselben mit Ammoniakflüssigkeit das Ammoniumsalz her. Dieses entwickelte beim trocknen Erhitzen pyrrolhaltige Dämpfe, die sich als solche durch Rotfärbung eines mit Salzsäure getränkten Fichtenspanes identifizierten.[63])

Es gab ferner as. Methylphenyl-Hydrazin mit der konzentrierten Zuckerlösung in der Kälte nach einigen Tagen ein Hydrazon, aus weißen Nadeln bestehend, die nach dem Umkristallisieren aus Alkohol den Schmelzpunkt des Galaktose-Methylphenyl-Hydrazons (189°) hatten.[64])

Pentosen und Methylpentosen, auf die wie p. 62 angegeben, geprüft wurde, ließen sich hier nicht nachweisen.

III. Dextrose.

Bevor ich auf Dextrose prüfte, bestimmte ich den Zuckergehalt des Rohzuckers nach Allihn, die Menge des gärungsfähigen Zuckers mit dem Lohnsteinschen Gärungs-Saccharometer und führte eine Oxydation der in dem Rohzucker enthaltenen Galaktose mit Salpetersäure zu Schleimsäure quantitativ durch. Die erhaltenen Resultate zeigten, daß, wenn nur Laevulose als gärbarer Zucker in dem Rohzucker vorhanden wäre, die Lösung desselben

links drehen müßte, weil mehr gärungsfähiger Zucker als Galaktose gefunden wurde und Fruchtzucker an und für sich schon stärker links dreht als Galaktose rechts. Daraus ergibt sich, daß ein rechtsdrehender, gärungsfähiger Zucker vorhanden sein muß, welcher in diesem Falle nur Dextrose sein kann.

Behufs eines Nachweises derselben wurde die Oxydation der Zucker durch Eindampfen mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,19 vorgenommen.[65]) Der erhaltene Sirup wurde in Wasser gelöst und diese Lösung in der Wärme genau neutralisiert. Nach Zusatz von etwas Essigsäure wurde zum Sirup eingedampft und wieder einige Tropfen Essigsäure zugegeben. Es schieden sich nach einigen Stunden Kristalle ab, die von der Mutterlauge abgetrennt und aus Wasser umkristallisiert wurden. Die Mehrzahl der erhaltenen Kristalle bildete rhombische, glänzende Nadeln mit den charakteristischen trapezförmigen Flächen des sauren, zuckersauren Kaliums.[66])

Zur Prüfung, ob im Saponin eine Rohrzuckerverbindung vorhanden ist, wurde die Saponinlösung mit Invertin versetzt. Fehlingsche Lösung wurde nach 24-stündiger Einwirkung nicht reduziert.

Das Prosapogenin.

Das durch wiederholtes Umfällen aus absolutem Alkohol gereinigte Prosapogenin, ein rein weißes, amorphes Pulver, war hygroskopisch und konnte erst durch längeres Aufbewahren im Vakuumexsikkator zur Gewichtskonstanz gebracht werden. Sein Schmelzpunkt liegt zwischen 245° und 250°, ist aber infolge gleichzeitiger Zersetzung unscharf.

Das Prosapogenin ist frei von Stickstoff, auffälligerweise aber noch aschehaltig. Es ist löslich in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, ferner in Eisessig und alkoholhaltigem Essigäther. Im Wasser löst es sich nur wenig zu einer noch schäumenden Lösung auf. Fast unlöslich

ist es in Aceton. In Äther, Chloroform, Benzol, reinem Essigäther und in Sodalösung ist es unlöslich.

Die alkoholische Lösung reagiert ganz schwach sauer und lenkt die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts ab.

In Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,30 ist das Prosapogenin in der Kälte unlöslich; beim Erhitzen erhält man eine gelbe Lösung, aus der beim Erkalten ein weißer Niederschlag ausfällt.

In Eisessig gelöst, reduziert es Kaliumpermanganat. Von der gleichen Lösung wurde Brom nicht aufgenommen.

Beim Unterschichten der Lösung des Prosapogenins in Eisessig mit konzentrierter Schwefelsäure trat an der Berührungszone ein rotbrauner fluoreszierender Ring auf.

Mit Millons Reagens gab das Prosapogenin keine Reaktion.

Auf konzentrierte Schwefelsäure gestreut, erzeugt es eine orangegelbe Färbung, die allmählich durch Rot in Violett übergeht.

Auf selenigsäurehaltige Schwefelsäure gebracht, umgaben sich die Prosapogeninteilchen mit violettroten Höfen; die Flüssigkeit färbte sich sodann rotviolett, verfärbte sich aber ziemlich rasch wieder.

Mit vanadinsäurehaltiger Schwefelsäure tritt nach einiger Zeit eine Braunfärbung auf, die in ein schmutziges Violett übergeht; mit molybdänsäurehaltiger Schwefelsäure erhält man die bekannte Blaufärbung.

Mit Schwefelsäure, die Kaliumpermanganat, Chromsäure, Wolframsäure oder Titansäure enthielt, wurden keine besonders charakteristischen Reaktionen erzielt.

Prosapogenin mit konzentrierter Schwefelsäure im Reagensglase zusammengebracht, gibt eine gelbrote Lösung, deren Fluoreszenz mit dem Dunklerwerden der Lösung zunimmt. Die dunkelrote Lösung, die man nach einigen Stunden erhält, zeigt nach dem Verdünnen mit konzentrierter Schwefelsäure einen Absorptionsstreifen im Grün des Spektrums. Bei längerem Stehen geht die dunkelrote Farbe in Dunkelviolett über.

Mit Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure gibt das Prosapogenin dieselbe Farbenreaktion wie das Saponin (s. p. 44).

Die weingeistige Lösung des Prosapogenins mit weingeistiger Kalilauge gab eine Fällung, die im Überschuß des Fällungsmittels und in Wasser löslich ist, ferner Niederschläge mit weingeistiger Blei- und Baryumacetatlösung. Mit Magnesiumacetatlösung wurde kein Niederschlag erhalten.

Wie von dem Saponin wurden auch von dem Prosapogenin Derivate hergestellt.

Wie dort (s. p. 45) wurde die Acetylierung von 2 g Prosapogenin mit 12 g Essigsäureanhydrid unter Zusatz von 2 g entwässertem Natriumacetat vorgenommen und in derselben Weise das erhaltene Produkt behandelt und gereinigt. Die Verbindung war amorph, von fast rein weißer Farbe und zeigte folgende Löslichkeitsverhältnisse: In Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigäther, Eisessig, Methyl- und Äthylalkohol ist sie leicht löslich, unlöslich in Wasser, Ammoniak und Sodalösung.

Mit konzentrierter Schwefelsäure zeigte das acetylierte Prosapogenin dieselben Farbenerscheinungen wie das acetylierte Saponin.

Ebenso wie beim Saponin wurde auch mit 2 g Prosapogenin nach Goldschmiedt und Hemmelmayr ein Benzoylierungsversuch angestellt und das Reaktionsgemisch der gleichen Reinigungsprozedur unterworfen. Der erhaltene Körper war schwach gelblich gefärbt und amorph. In Äther, Aceton, Benzol, Chloroform, Essigäther, Eisessig und Methylalkohol war er leicht löslich, schwerer löslich in Äthylalkohol, unlöslich in Wasser, Ammoniak und Sodalösung. Auf konzentrierte Schwefelsäure gebracht, zeigte er dieselben Färbungserscheinungen wie das benzoylierte Saponin.

Da es nicht gelungen ist, das Phytolacca-Saponin und das Phytolacca-Prosapogenin einwandfrei rein darzustellen, und da bei der Acetylierung und Benzoylierung

der beiden Körper nur amorphe Produkte erhalten wurden, über deren Einheitlichkeit und Reinheit keine Gewißheit zu erlangen war (auch der Schmelzpunkt dieser Produkte ließ sich nicht genau feststellen), so ist von Analysen, zwecks Feststellung der elementaren Zusammensetzung des Phytolacca-Saponins, abgesehen worden.

Physiologische Wirkung des Saponins und des Prosapogenins.

Die Untersuchung über die physiologische Wirkung des Saponins und des Prosapogenins verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. Dr. R. Kobert, dem ich dafür auch an dieser Stelle meinen besten Dank ausspreche. Der Bericht über die im pharmakologischen Institut der Universität Rostock angestellten Versuche lautet:

„Die Arbeit von Herrn Dawson*) zeigt, daß das Saponin der Phytolacca abyssinica die Blutgefäße verengt. Solche Saponine kenne ich bisher nur zwei; alle übrigen wirken erweiternd. Die Angaben des Herrn Dawson ließen vermuten, daß das Saponin wie Helleborein sowohl in die Gruppe der Saponine als in die Digitalingruppe gehöre. Es gelang uns jedoch nicht, die am freigelegten Froschherzen charakteristischen Erscheinungen, d. h. 1. Verlangsamung der Herzschläge auf etwa die Hälfte, 2. Herzperistaltik, 3. Stillstand des Ventrikels in Systole, zu erzielen, falls wir 5—10 mg der Substanz unter die Haut spritzten. Der Frosch blieb vielmehr danach stets ganz normal.**) Blutversuche scheint Herr Dawson gar nicht gemacht zu haben. Wir verwandten defibriniertes ein-

*) Gemeint ist die in der Einleitung erwähnte Arbeit von G. D. Dawson (Nr. 30).

**) Die Versuche von Prof. Kobert lassen sich nicht ohne weiteres mit denen von Dawson vergleichen, da dieser seine Versuche mit dem wässerigen Auszuge der Früchte angestellt hat, während Prof. Kobert das mit Magnesia gereinigte Saponin zugeschickt wurde.

prozentiges Blut vom Menschen (aus der Plazenta), vom Kaninchen und vom Meerschweinchen. 1) Für Menschenblut ergab sich als Grenze der totalen Haemolyse 1:2500, die Auflösungsdauer bei 20° C betrug 3 Stunden. 2) Für Kaninchenblut ergab sich als Grenze der totalen Haemolyse ebenfalls 1:2500, aber die Auflösungsdauer bei 20° C betrug 20 Stunden. 3) Für Meerschweinchenblut ergab sich totale Haemolyse noch bei 1:5000, und zwar schon binnen 2 Stunden.

Wurde aus dem Blute das cholesterinhaltige Serum entfernt, so stieg die Empfindlichkeit der Blutkörperchen, so daß dann 4) für Kaninchenblutkörperchen die Auflösungsdauer auf 2 Stunden und die Grenze der totalen Auflösung auf 1:5000 rückte. Unter Auflösung ist in allen Fällen genau genommen nur totale Auslaugung der Blutkörperchen zu verstehen; die ausgelaugten Stromata werden nicht aufgelöst.

Nun habe ich durch Willibald Lambe nachweisen lassen, daß alle Saponine bei vorsichtiger Hydrolyse mit 1—2 prozentiger Mineralsäure ein Anfangssapogenin liefern, das ebenfalls auf Blut noch wirkt und zwar bei gewisser Verdünnung hämolytisch. Es schien mir von Interesse, dies für das neue Saponin nachzuprüfen. Das Saponin wurde in einer Menge von 100 mg in 10 ccm physiologischer Kochsalzlösung gelöst und nach Zusatz von 1 ccm verdünnter Salzsäure 1½ Stunde im Wasserbade gekocht, wobei das abgespaltene Anfangssapogenin als weiße Masse ausfiel. Dieses wurde unter Neutralisation mit Natr. carbonic. und Zusatz von physiologischer Kochsalzlösung zunächst zu 50 ccm gelöst, so daß also 1 ccm dem Sapogenin aus 2 mg Saponin entsprach. Die nachstehenden Werte beziehen sich auf das Muttersaponin, da ich nicht weiß, wie viel Prozent Sapogenin entstanden waren. Die Werte sind, falls 50% Sapogenin entstanden waren, zu verdoppeln, bei 33% aber zu verdreifachen.

Grenze der totalen Hämolyse für das zerkochte Saponin:

1) für Menschenblut 1:125000; Zeitdauer 2 Stunden;

2) für Kaninchenblut 1:16667; Zeitdauer 3 Stunden;
3) für serumfreie Kaninchenblutkörperchen 1:1000000; Zeitdauer 18 Stunden, bei 1:500000 aber nur 2 Stunden.
4) für Meerschweinchenblut 1:1000000; Zeitdauer 18 Stunden.

Gesamtergebnis. Das neue Saponin wirkt an sich auf Blut schwach, liefert aber ein Anfangssapogenin von sehr starker hämolytischer Wirkung."

Ein zweiter Bericht des Herrn Prof. Dr. Kobert sagt folgendes:

„Eine digitalinartige Wirkung auf das Herz konnte von uns weder für das Phytolacca-Saponin noch für sein Prosapogenin, weder für Kaltblüter (Frosch) noch für Warmblüter (Katze) festgestellt werden. Beide Stoffe steigern den Blutdruck nicht. Beide Stoffe rufen die für digitalinartige Stoffe charakteristische Pulsverlangsamung nicht hervor. Beide Stoffe machen am Kaltblüter, dessen Herz freigelegt ist, keine Herzperistaltik und keinen systolischen Stillstand, mit dem der Frosch noch herumzuhüpfen vermochte. Wohl aber schädigen beide das herausgeschnittene blutfrei durchströmte oder in Giftlösung gelegte Herz gerade so, wie dies für alle Saponine bezw. Sapogenine charakteristisch ist.

Die Grenzen der hämolytischen Kraft des Prosapogenins der Phytolacca, bezogen auf einprozentige Blutkochsalzmischungen, aus denen das Serum nicht entfernt war, sind folgende:

1) bei Schweineblut noch bei 1:250000 total;
2) bei Menschenblut noch bei 1:250000 „
3) bei Hammelblut noch bei 1:166000 „
4) bei Katzenblut noch bei 1:120000 „
5) bei Rinderblut noch bei 1:100000 „

Die Wirkung bei Egelblut ist sogar noch stärker.

Kaulquappen sterben noch in einer Wasserlösung des Giftes von 1:130000. Daraus geht hervor, daß das Prosapogenin ganz außerordentlich stark wirkt."

Da nach Schaer[67]) von den Naturvölkern sowohl in alter als auch in neuer Zeit über 400 Pflanzenarten aus den verschiedensten Familien zum Fischfang benutzt worden sind und noch benutzt werden, und nach dem Autor weitaus die meisten dieser Pflanzen saponinhaltig sind, so lag es nahe, auch mit dem hier isolierten Saponine einige Fischversuche anzustellen. Diese Versuche wiederholte ich, ohne jedoch die erwartete Wirkung wahrnehmen zu können. Die wässerige Lösung des Saponins wurde bis auf 2‰ verstärkt, wobei aber nur ein beschleunigtes, unregelmäßiges Atmen, ein auffälliges Unruhigwerden und Zucken der Fische beobachtet werden konnte. Eine Betäubung und Lähmung der Fische[68]) trat jedoch nicht ein. Ebenso geringen Erfolg erzielte ich durch Zusatz einer Abkochung der Früchte selbst zum Wasser.

Diese Früchte scheinen also zum Fischfang unbrauchbar zu sein; in der Tat fehlt eine Erwähnung ihrer als Fischfangmittels in der Literatur.

Von Interesse schien es mir noch zu sein, den biologischen Wert der Phytolaccafrüchte nach der von Kobert[69]) ausgearbeiteten Methode zu bestimmen*). Zu diesem Zweck wurde ein einprozentiges Dekokt der Droge nach den Angaben des Deutschen Arzneibuches hergestellt (nur wurde statt Wasser physiologische Kochsalzlösung verwendet), und nach je 5 minutigem Kochen nötigenfalls tropfenweise mit einprozentiger Sodalösung neutralisiert. Nach 30 Minuten wurde heiß durch Leinwand koliert, der in der Leinwand enthaltene Rückstand kräftig zwischen den Fingern ausgepreßt, die Kolatur in einen Meßzylinder filtriert und das Filter gewaschen, bis das Filtrat bei Anwendung von 1 g Droge 100 ccm betrug.

*) Diese beruht auf der hämolytischen Wirkung der Saponine auf Blut, welche darin besteht, daß das rote Hämoglobin aus dem farblos werdenden Stroma der Blutkörperchen in die bis dahin farblose Zwischenflüssigkeit übergeht. Das Blut verwandelt sich dadurch aus einer Deckfarbe in eine Lackfarbe.

Frisches Taubenblut wurde mit einem Hölzchen geschlagen, bis sich das Fibrin fest an das Hölzchen angesetzt hatte. 2 ccm Blut wurden mit 98 ccm steriler physiologischer Kochsalzlösung verdünnt.

Die Versuche wurden wie folgt angestellt: in 7 gleich weite Reagensgläschen wurden je 5 ccm Blutverdünnung gebracht; zum ersten und letzten (Kontrollgläschen) wurden je 5 ccm physiologische Kochsalzlösung zugesetzt, zu den 5 anderen Gläschen der Reihe nach 1 bis 5 ccm des auf Zimmertemperatur abgekühlten Dekoktes und 4 bis 0 ccm physiologischer Kochsalzlösung. In den 7 Gläschen waren also je 10 ccm einprozentiges Blut und in den 5 mittleren Gläschen die Auszüge aus 10, 20, 30, 40 und 50 mg Droge. Nach 24 Stunden war im Gläschen mit 1 ccm Dekokt keine vollständige Hämolyse eingetreten, im Gläschen mit 2 ccm Dekokt war das Blut vollständig hämolysiert, was daran zu erkennen ist, daß man eine hinter das Gläschen gehaltene Schrift deutlich lesen kann, und daß der sich bildende geringe Bodensatz völlig entfärbt ist. Es wurde nun eine neue Versuchsreihe angestellt mit 1,1 ccm bis 1,9 ccm Dekokt und festgestellt, daß in dem Gläschen mit 1,3 ccm Dekokt nach 24 Stunden vollständige Hämolyse eingetreten war. Dies besagt, daß die Phytolaccafrüchte noch bei 1 : 769 total hämolytisch wirken.

Auszüge mit 70 prozentigem Alkohol.

Der nach dem Ausziehen mit 90prozentigem Weingeist zurückbleibende ausgepreßte Rückstand wurde 4mal mit 70prozentigem Weingeist in derselben Weise ausgezogen, wie es mit dem starken Alkohol geschehen war. Die vereinigten Auszüge waren von dunkelrotbrauner Farbe und reagierten sauer. Beim Abdampfen einer Probe zur Trockene blieb ein verhältnismäßig geringer Rückstand zurück. Beim Stehenlassen setzte sich ein sehr geringer Niederschlag ab, welcher wie der bei den Auszügen mit 90prozentigem Alkohol erhaltene untersucht

wurde; er enthielt auch weder Saponin noch Alkaloide, noch Gerbstoffe.

Durch Destillation wurden die Auszüge eingeengt; der dabei übergehende Alkohol war neutral.

Die zurückbleibende wässerige Lösung reagierte stark sauer, enthielt keine Gerbstoffe und gab auch keine gerbstoffähnlichen Reaktionen. Ein Teil der wässerigen Lösung wurde auf Alkaloide geprüft. Die Methode, die alkalische Lösung mit Äther auszuschütteln, war hier nicht durchführbar, weil die Flüssigkeit zu leicht Emulsion bildete. Es wurde deshalb die mit Natronlauge alkalisch gemachte Lösung im Perforationsapparat zwei Stunden lang mit Chloroform perforiert. Der geringe bräunliche Rückstand der Chloroformlösung hatte einen starken an Asa foetida erinnernden Geruch und gab nach dem Aufnehmen mit essigsäurehaltigem Wasser mit folgenden Reagenzien Fällungen: Jod-Jodkalium, Wismutjodid-Jodkalium, Mayers Reagens, Pikrinsäure und Phosphormolybdänsäure. Mit Gerbsäure blieb die Lösung klar.

Wegen des eigentümlichen Geruches wurde der Rückstand auf einen Gehalt an Schwefel geprüft, jedoch mit negativem Resultat.

Mit konzentrierter Schwefelsäure, mit Froehdes und Erdmanns Reagens gab der Rückstand keine charakteristischen Färbungen. Nach einigen Stunden kristallisierten aus dem Rest des Rückstandes, der ein Alkaloid enthalten sollte, schöne Nadeln aus, die mit der im Ätherauszug gefundenen kristallinischen Säure isomorph zu sein schienen. In der Tat reagierte der Rückstand auch sauer. Daß die saure Reaktion nicht von Zersetzungsprodukten des Chloroforms herrührte, wurde mit Silbernitrat nachgewiesen.

Wie bei den Auszügen mit 90 prozentigem Alkohol erwies sich auch hier die Bleimethode als unanwendbar.

Durch Ausschütteln mit Äther ließen sich die sauer reagierenden Substanzen nicht entfernen, weil sich dabei sofort eine Emulsion bildete.

Durch einen Vorversuch wurde nun festgestellt, daß dieser sauer reagierende Körper nach der Magnesiabehandlung durch Auskochen mit Alkohol nicht als solcher in Lösung geht. Es konnte also von einer Entfernung desselben vor der Darstellung der Magnesiumsaponinverbindung abgesehen werden.

Beim weiteren Einengen der wässerigen Lösung der 70 prozentigen Auszüge setzte sich ein Niederschlag ab, der beim Pulvern leicht stäubte und stark zum Niesen reizte. Ein Teil desselben wurde in verdünnter Natronlauge gelöst und diese Lösung mit Chloroform perforiert. Der Rückstand der Chloroformlösung zeigte dieselben Reaktionen und Eigenschaften wie der oben (p. 58) erhaltene, allerdings in etwas schwächerem Grade. Die im Perforationsapparat restierende alkalische Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Ammoniak übersättigt. Nach dem Perforieren hinterließ die Chloroformlösung einen ganz minimalen, sauer reagierenden Rückstand, der nur mit Jod-Jodkalium eine Fällung gab. Der Rest des Niederschlages wurde mit den verschiedenen Alkaloidlösungsmitteln behandelt, ohne daß ein kristallinischer Körper isoliert werden konnte. Nur in 70 prozentigem Alkohol löste sich der Niederschlag wieder auf. Die sauer reagierende Lösung konnte durch Kochen mit Kohle nicht entfärbt werden.

Ein Teil der nach dem weiteren Einengen der wässerigen Lösung der 70 prozentigen Auszüge vom Niederschlage abfiltrierten Lösung wurde alkalisch gemacht und wie oben durch Perforation auf Alkaloide geprüft. Der Rückstand der Chloroformlösung, der nach einigem Stehen kristallinisch wurde und ebenfalls sauer reagierte, gab nur mit Jod-Jodkalium und Phosphormolybdänsäure Fällungen. Der andere Teil des Filtrates wurde behufs Reinigung und Gewinnung des Saponins mit gebrannter Magnesia zu einem Brei angerührt und wurde, da der Ammoniakgeruch (s. p. 38) wieder auftrat, neben einer kleinen Schale mit verdünnter Salzsäure unter eine grosse

Exsikkatorglocke gebracht. Nach 8 Tagen wurde die Schale mit der verdünnten Salzsäure zur Trockene eingedampft. Es blieb ein schön kristallinisches Salz zurück, welches die Kristallform und die Eigenschaften des auf dieselbe Weise bei den 90prozentigen Auszügen erhaltenen zeigte. Das dargestellte Platindoppelsalz wurde geglüht und folgende Menge Platin erhalten: 0,0484 g Doppelsalz hinterließen statt 0,02128 g 0,02120 g Platin, d. h. statt 43,96 % Platin 43,80 % Platin, womit festgestellt ist, daß nur Ammoniak in Freiheit gesetzt worden ist.

Die Magnesia-Saponinmischung wurde alsdann zur Trockene eingedampft, und nachdem sie nochmals mit Wasser zu einem Brei angerührt worden war, wieder zur Trockene abgedampft und gepulvert.

Der bei dem Pulvern entstehende Staub rief eine starke Rötung der Augen hervor sowie ein mehrere Stunden anhaltendes Brennen derselben. Auch reizte er stark zum Niesen und drang in den Rachen und die Lungen ein, wo er ein kratzendes, brennendes Gefühl verursachte.

Die Magnesia-Saponinverbindung wurde mit Alkohol von verschiedener Stärke ausgekocht, wobei aber nur minimale Mengen Saponin extrahiert wurden. Dieses Saponin schien, so weit es sich feststellen ließ, mit dem aus den 90prozentigen Auszügen erhaltenen identisch zu sein.

Auszüge mit 60prozentigem Alkohol.

Der nach den Extraktionen mit 70prozentigem Alkohol zurückbleibende, ausgepreßte Rückstand wurde noch dreimal mit 60prozentigem Weingeist wie oben ausgezogen. Bei dem dritten Auszuge war die Flüssigkeit hellrot gefärbt und enthielt nur noch Spuren von Schleim, der aus den beiden ersten Auszügen durch Zusatz von stärkerem Weingeist ausfällbar war. Die

vereinigten Auszüge reagierten sauer und waren weniger dunkelrotbraun gefärbt als die mit stärkerem Weingeist; sie enthielten nur noch Spuren von Saponin. Die Prüfung auf Alkaloide, vorgenommen mit einem Teil der konzentrierten wässerigen Lösung der Auszüge, fiel nach dem Ausschütteln mit Äther positiv mit Phosphormolybdänsäure und Gerbsäure aus, nach dem Ausschütteln mit Chloroform positiv nur mit Jod-Jodkalium. Die Verdunstungsrückstände, welche diese Reaktionen lieferten, waren aber ganz minimal und nicht kristallinisch.

Durch Äther ließ sich auch hier ein Teil der sauren Reaktion ausschütteln, jedoch waren es nur minimale Mengen von Säure, die der Äther aufnahm.

Durch Eisenchlorid wurde der Schleim gefällt, während die überstehende Flüssigkeit sich grün färbte.

Der Schleim.

Aus den vereinigten Auszügen wurde durch Zusatz von starkem Alkohol der Schleim gefällt. Zwecks Reinigung wurde ca. 10 mal diese Fällung mit Alkohol aus wässeriger Lösung wiederholt, jedoch ohne großen Erfolg. Es gelang auf diese Weise wohl einen neutral reagierenden Schleim darzustellen, der aber noch stark aschehaltig war und aus Fehlingscher Lösung etwas rotes Kupferoxydul abschied. Diese geringe reduzierende Wirkung war auch dem gereinigten Saponin eigen gewesen, s. oben p. 43.

Nach dem Trocknen bildete der Schleim ca. 3,5 g dunkelbrauner glänzender Stückchen, die sich sehr schwer zu einem dunkelgraubraunen Pulver zerstoßen ließen.

In Wasser löste sich der Schleim zu einer trüben, neutral reagierenden Flüssigkeit auf, die die Ebene des polarisierten Lichtes nach rechts dreht. In 60 prozentigem Alkohol, womit er aus den Früchten selbst extrahiert worden war, löste er sich sehr schwer wieder auf.

Durch Zusatz von Alkalien zu der wässerigen Lösung dieses Schleimes entstand eine starke Trübung. Bleiacetat

wie Bleiessig gaben Fällungen. Durch gesättigte Ammoniumsulfatlösung wurde der Schleim aus seiner Lösung nicht abgeschieden.

Eiweißreaktionen mit Millons Reagens, sowie mit Salpetersäure, Bleisalz und Kalilauge, Vanillin und Salzsäure[70]) zeigte der Schleim nicht, ebensowenig die Biuretreaktion.

Mit alkalischer Quecksilberjodidlösung[71]) (Nesslers Reagens) trat eine Gelbfärbung auf, beim Erhitzen entstand ein grauer Niederschlag.

Dieser Schleim erwies sich ferner als stickstoffhaltig. Der Nachweis hierfür wurde geführt mit der Lassaigneschen Probe unter Anwendung von Kalium.

Da die Menge Schleim nicht ausreichte, um die bei der Hydrolyse erhaltenen Spaltungsprodukte näher zu untersuchen, so mußte ich mich damit begnügen, Vorprüfungen auf Galaktose, Pentosen und Methylpentosen anzustellen.

Die Oxydation mit Salpetersäure[61]) lieferte ein Produkt, das nach dem Auswaschen bei 100° getrocknet wurde und den Schmelzpunkt der Schleimsäure zeigte.

Zur weiteren Identifizierung stellte ich das Ammoniumsalz der Schleimsäure dar, welches beim trocknen Erhitzen die schon früher (p. 49) erwähnten pyrrolhaltigen Dämpfe lieferte.

Bei der Prüfung auf Pentosen und Methylpentosen ging ich davon aus, daß diese Zucker bei der Destillation mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,06 Furfurol bezw. Methylfurfurol liefern. Diese Körper lassen sich in dem Destillat nachweisen.

Anilinacetat rief im Destillat eine intensive Rotfärbung hervor, was auf Furfurol hindeutete. Gleiche Teile Destillat und konzentrierte Salzsäure mit etwas Resorcin[72]) versetzt, färbten sich allmählich violett. Der sich nach einigen Minuten bildende Niederschlag wurde

abfiltriert und ausgewaschen; er löste sich in Eisessig zu einer blauvioletten Lösung auf, welche ein Absorptionsband zwischen den Linien C und D zeigte.

Zum weiteren Nachweis von Pentosen versetzte ich die Schleimlösung mit dem gleichen Volumen Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,19) und soviel Phloroglucin, als sich beim Schütteln löste. Darauf erhitzte ich bis nahe zum Kochen. Die Flüssigkeit färbte sich kirschrot und zeigte im Spektroskop einen Absorptionsstreifen zwischen den Linien D und E. Noch deutlicher trat der Absorptionsstreifen hervor bei Anwendung der Absatzmethode[73]): die rasch abgekühlte Lösung wurde filtriert, der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen und durch Aufgießen von Weingeist in Lösung gebracht. Diese Lösung wurde spektralanalytisch untersucht.

Ein Gemisch gleicher Teile Schleimlösung und Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,19) wurde unter Zusatz von etwas Orcin erhitzt (Reaktion von Allen und Tollens.[74]) Es trat violettblaue Färbung ein, und schließlich schieden sich blaugrüne Flocken ab. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit Wasser löste sich der Rückstand zu einer blaugrünen Lösung auf, die zwischen C und D ein Absorptionsband zeigte.*)

Methylpentosen, auf die im Destillat des Schleimes mit Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,06) geprüft wurde, ließen sich durch die Reaktionen von Maquenne-Tollens (Alkohol und Schwefelsäure)[75]), Widtsoe-Tollens (Salzsäure-Spektral-Reaktion)[76]), Oshima-Tollens (dieselbe Reaktion verschärft durch Zusatz von Phloroglucin)[77]) und von Rosenthaler (Aceton und Salzsäure)[78]) nicht nachweisen.

Die bei den Fällungen des Schleimes erhaltenen wässerig-alkoholischen Flüssigkeiten wurden der Destillation unterworfen und die Destillationsrückstände zur Prüfung auf organische Säuren verwendet. Die sauer

*) Diese Reaktion verdeutlichte sich noch, wenn man den Schleim vorher durch Kochen mit verdünnter Salzsäure hydrolysierte.

reagierende Lösung der Rückstände wurde mit Natriumcarbonat neutralisiert und die Säuren durch Bleiacetat gefällt. Der zunächst mit Wasser, dann mit 50prozentigem Alkohol ausgewaschene Niederschlag wurde durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Die Lösung der freien Säuren gab mit Eisenchlorid eine intensive Grünfärbung. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Hautpulver ließ sich die eisengrünende Gerbsäure ganz entfernen; mit ihr verschwand aber auch die saure Reaktion der Lösung.

V. Extraktionen mit destilliertem Wasser.

Die mit Alkohol von verschiedener Stärke ausgezogenen Früchte wurden mit kaltem destilliertem Wasser behandelt. Diese Extraktion wurde so oft wiederholt, bis aus dem Auszuge durch Alkohol kein Schleim mehr gefällt wurde. Die vereinigten Auszüge waren kaum gefärbt und reagierten sauer; beim Ausschütteln mit Äther ging nichts in denselben über.

Alkaloide ließen sich in der konzentrierten wässerigen Lösung nicht nachweisen, ebensowenig Eiweißstoffe (Prüfung wie p. 62).

Der Schleim.

Der Schleim wurde mit starkem Alkohol gefällt und derselben Reinigungsprozedur unterworfen wie der Schleim aus dem 60prozentigen alkoholischen Auszuge. Wie dort, so ergab sich auch hier ein neutral reagierender Schleim, der jedoch ebenfalls stark aschehaltig war und nur noch ein geringes Reduktionsvermögen zeigte.

Dieser Schleim (12,5 g) bildete gelbbraune Stücke, die sich sehr schwer pulvern ließen.

Er zeigte genau dasselbe Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagenzien wie der Schleim aus dem 60pro-

zentigen alkoholischen Auszuge, nur beim Versetzen mit Natronlauge fiel hier ein Niederschlag aus, während beim anderen Schleim auf Natronlaugezusatz nur eine Trübung aufgetreten war.

Dasselbe Resultat wie oben zeigte auch die Prüfung auf Galaktose, Pentosen und Methylpentosen.

Aus diesen Ergebnissen ist zu schließen, daß man es in beiden Fällen mit dem gleichen Schleime zu tun hat. Der Unterschied in der Farbe wird nur auf färbende Verunreinigungen zurückzuführen sein.

Die bei den Fällungen des Schleimes erhaltenen alkoholisch-wässerigen Flüssigkeiten wurden zur Prüfung auf organische Säuren verwendet. Wie p. 64 wurden auch hier diese als Bleiverbindungen gefällt und durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff wieder gewonnen. Zur Trennung der Säuren wurde der von Schmidt[79]) angegebene Gang eingeschlagen. Es konnte dabei keine der gewöhnlich vorkommenden Pflanzensäuren identifiziert werden, und zu einer weiteren Untersuchung reichte die erhaltene Menge nicht aus.

Anorganische Bestandteile wurden hier nicht berücksichtigt, da dies bei der Aschebestimmung der Früchte geschehen soll.

VI. Extraktionen mit salzsaurem Wasser.

Um Alkaloide, die sich etwa bis jetzt der Extraktion entzogen hätten, in Lösung zu bringen, wurden die Phytolaccafrüchte zuletzt noch mit kaltem, schwach salzsaurem Wasser einige Male ausgezogen, indem jedesmal die Substanz mehrere Tage unter öfterem Schütteln digeriert wurde. Die konzentrierte Lösung eines Teiles der vereinigten Auszüge gab schwache Alkaloidreaktionen, es konnte aber weder durch Äther noch durch Chloroform etwas ausgeschüttelt werden.

Zur Prüfung auf eventuell vorhandene quaternäre Ammoniumbasen, die sich durch die genannten Lösungsmittel nicht ausschütteln lassen, wurden die vereinigten Auszüge nach dem Neutralisieren zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit absolutem Weingeist ausgekocht. Der in absolutem Weingeist lösliche Teil des Niederschlages gab jedoch keine Alkaloidreaktionen.

Es wurde ferner mit diesen Auszügen eine Prüfung auf organische Säuren vorgenommen, und zwar in derselben Weise, wie es bei den wässerigen Auszügen geschehen war. Auch hier ließ sich keine der gewöhnlich in Betracht kommenden Säuren nachweisen.

VII. Aschenbestandteile.

Die lufttrockenen gepulverten Früchte lieferten im Mittel 7,46 % Asche. Diese Asche bestand aus: K, Na, Ca, Mg, Fe, Al (in Spuren), P_2O_5, SO_3, SiO_2 und Cl.

Es wurde ferner, da die Phytolacca decandra sich durch den hohen Gehalt ihrer Asche an Kalium auszeichnet (s. p. 5), dieser Bestandteil quantitativ bestimmt. Die Alkalien wurden nach Fresenius[80]) bestimmt, die Trennung derselben nach Treadwell[81]) vorgenommen.

I. Bestimmung:

0,1 g Asche lieferten 0,1192 K_2PtCl_6 = 23,1 % K_2O.

II. Bestimmung:

0,1 g Asche lieferten 0,1260 K_2PtCl_6 = 24,42 % K_2O.

Im Mittel betrug der Gehalt an K_2O 23,76 %.

Zusammenfassung der Resultate.

In den Früchten von Phytolacca abyssinica wurden gefunden:

1) Ein Fett, das sich in ein Öl und in ein festes Fett trennen läßt und einen harzartigen Körper enthält.
2) Ein phytosterinähnlicher, ungesättigter Alkohol.
3) Ein Kohlenwasserstoff.
4) Zwei flüchtige Säuren.
5) Ein Saponin, welches bei der Spaltung in ein amorphes Prosapogenin und in Dextrose, Fruktose und Galaktose zerfällt.
6) Eine eisengrünende Gerbsäure.
7) Ein Schleim, der galaktose- und pentosenhaltig ist.

Es wurde ferner eine Aschenanalyse vorgenommen und das Kalium quantitativ darin bestimmt.

Die Anwesenheit eines Alkaloides konnte in den Früchten nicht festgestellt werden.

Beschreibung der Abbildung*)

von Phytolacca dodecandra L'Hérit. = Phytolacca abyssinica Hoffm.

1. Blühender Zweig
2. Traube mit Früchten

} $^1/_2$ der natürlichen Größe

3. Blüte von vorn
4. Blüte von hinten

} natürliche Größe

5. Staubgefäß, vergrößert
6. Stempel von der Seite
7. Stempel von vorn
8. Blütenhülle von innen
9. Beere
10. Samen

} natürliche Größe.

*) Der Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Dr. Schaer habe ich es auch zu verdanken, daß eine Zeichnung der Phytolacca abyssinica nach der in dem Werke von L'Héritier (Stirpes novae aut minus cognitae) enthaltenen Abbildung auf Institutskosten angefertigt wurde, die mir dann für eine Reproduktion zur Verfügung gestellt worden ist.

Phytolacca dodecandra L'Hérit. — Phytolacca abyssinica Hoffm.

Beschreibung der Abbildung*)

von Phytolacca dodecandra L'Hérit. = Phytolacca abyssinica Hoffm.

1. Blühender Zweig
2. Traube mit Früchten } ½ der natürlichen Größe
3. Blüte von vorn
4. Blüte von hinten } natürliche Größe
5. Staubgefäß, vergrößert
6. Stempel von der Seite
7. Stempel von vorn
8. Blütenhülle von innen } natürliche Größe.
9. Beere
10. Samen

*) Der Liebenswürdigkeit des Herrn Professor Dr. Schaer habe ich es auch zu verdanken, daß eine Zeichnung der Phytolacca abyssinica nach der in dem Werke von L'Héritier (Stirpes novae aut minus cognitae) enthaltenen Abbildung auf Institutskosten angefertigt wurde, die mir dann für eine Reproduktion zur Verfügung gestellt worden ist.

Phytolacca dodecandra L'Hérit. = Phytolacca abyssinica Hoffm.

Lebenslauf.

Geboren bin ich am 18. Januar 1883 zu Dieuze in Lothringen als Sohn des Apothekenbesitzers und Bürgermeisters Ernst Kueny und seiner Ehefrau Louise geb. Ringenbach. Ich bin katholischer Konfession. In Dieuze besuchte ich die Mittelschule, darauf das Bischöfliche Gymnasium zu Straßburg. Auf dieser Anstalt absolvierte ich die Obertertia, und die Untersekunda auf dem Progymnasium zu Oberehnheim, welches ich 1901 mit der Berechtigung zum Einjährig-Freiwilligen Dienst verließ. Darauf widmete ich mich dem Apothekerberuf und bestand 1904 zu Metz die pharmazeutische Vorprüfung. Im Oktober 1905 ließ ich mich an der hiesigen Kaiser-Wilhelms-Universität immatrikulieren und bestand im Dezember 1907 die pharmazeutische Prüfung. Die der praktischen Tätigkeit bestimmten Jahre vor und nach dem Universitätsstudium verbrachte ich in Dieuze, Straßburg, London, Altkirch, Belfort und Florenz. Im Juli 1909 bestand ich als Externer am hiesigen Lyceum (Realgymnasial-Abteilung) die Abiturientenprüfung. Im Juni 1910 erhielt ich die Approbation als Apotheker. Seit Mai 1910 gehöre ich wieder der hiesigen Universität an. Von November 1911 an bin ich als Hilfsassistent, von Mai 1912 an als zweiter Assistent am Pharmazeutischen Institut tätig.